Studien über die Bildung von Oxynitrilen.

Inaugural-Dissertation

der

mathematischen und naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Kaiser-Wilhelms-Universität zu Straßburg i. E.

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt am 10. März 1915

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

von

Eugen Fischer

Assistent am Pharmazeutischen Institut
der Universität Straßburg.

Straßburg
Druck von M. DuMont Schauberg
1917.

Die vorliegende Arbeit wurde vom W. S. 1912/13 bis zum Ausbruch des Krieges im Laboratorium des pharmazeutischen Instituts der Universität Straßburg i. E. ausgeführt. Herrn Professor Dr. Rosenthaler gebührt mein Dank für die liebenswürdige, stets hilfsbereite Unterstützung.

Meiner Frau.

Die ersten Verfahren zur künstlichen Darstellung optisch-aktiver Stoffe hat man Pasteur zu verdanken. Die von ihm entdeckten Verfahren, die sämtlich von inaktiven Gemischen der optischen Antipoden oder den Racemverbindungen ausgehen, sind folgende:

1. Bekanntlich beruhte das erste Verfahren darauf, daß aus einer Lösung eines racemischen Gemisches bei langsamer Krystallisation zwei verschiedene Arten von Krystallen, rechts- und linksdrehender Modifikation, sich ausschieden, die dann durch Auseinandersuchen getrennt wurden.

2. Seine Spaltungsmethode gründete Pasteur auf die verschiedene Löslichkeit der Salze aktiver Säuren, deren Base ein optisch aktiver Stoff ist. Während bei einer Vereinigung oben genannter Säuren mit einer optisch inaktiven Base der innere Bau des Moleküls unberührt bleibt, wird er bei der Einwirkung einer optisch aktiven Base vollkommen verändert. Die Erfahrung hat gelehrt, daß optisch aktive, aber in entgegengesetzter Richtung drehende Isomere in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften übereinstimmen. Ist nun durch Einwirken einer optisch aktiven Base der innere Bau des Salzmoleküls verändert, so stimmen auch die physikalischen und chemischen Eigenschaften nicht mehr überein. Man bedient sich z. B. des Strychninsalzes als aktiver Base, um Milchsäure in ihre Komponenten zu zerlegen.

3. Die letzte dieser Methoden Pasteurs nun beruhte auf dem eigentümlichen Verhalten der Mikroorganismen, bestimmten Molekülen einer Konfiguration als Nahrung den Vorzug zu geben.

Während demnach die Pasteurschen Verfahren sämtlich auf Spaltungsvorgängen beruhen, verdankt man E. Fischer die theoretischen Grundlagen und die ersten — wenn auch erfolglosen — Versuche, optisch aktive Körper direkt auf

synthetischem Wege zu gewinnen. E. Fischer hat nämlich gezeigt, daß bei Benutzung von optisch aktiven Stoffen die Cyanhydrinsynthese nicht immer die zwei möglichen optischen Isomeren in gleicher Menge liefert, sondern daß eines bevorzugt wird, indem es in überwiegender Menge entsteht. Auf dieser Tatsache baute Fischer folgende Erwägung auf: «Denkt man sich z. B. die Mannononose, welche aus der Mannose durch einseitige dreimalige Anlagerung von HCN entsteht, so gespalten, daß die ursprüngliche Hexose zurückgebildet wird, so würde das zweite Produkt mit 3-Kohlenstoff auch ein optisch aktives System sein. Das eine aktive Molekül hätte dann ein zweites geboren!»

Auf analogen Vorgängen beruht wahrscheinlich das Verfahren zur Darstellung optisch aktiver Körper, das 1908 L. Rosenthaler[1]) gefunden hat. Er beobachtete, daß aus Benzaldehyd und Blausäure unter dem Einflusse von Emulsin d-Benzaldehydcyanhydrin entsteht, das dann durch Salzsäure in l-Mandelsäure übergeführt werden kann. Diese Beobachtung gab den Ausgangspunkt für eine Reihe von Untersuchungen, die zur Aufklärung der gefundenen Reaktion nötig waren.

L. Rosenthaler[2]) spricht sich über diese Fragen folgendermaßen aus: «Was zunächst den Mechanismus der Reaktion betrifft, so war es von vornherein nicht ausgeschlossen, daß das d-Benzaldehydcyanhydrin durch einen Spaltungsvorgang entstand. Es war denkbar, daß zunächst inaktives Nitril entsteht. Wird dieses asymmetrisch so aufgespalten, daß das l-Nitril mit größerer Geschwindigkeit zerlegt wird, als die d-Komponente, so muß eine vorübergehende Rechtsdrehung zustande kommen. Es hat sich indessen zeigen lassen, daß dieser Vorgang nicht zutrifft. Denn spaltet man inaktives Benzaldehydcyanhydrin durch Emulsin auf, so erhält man nicht d-Benzaldehydcyanhydrin, sondern die l-Komponente

[1]) Archiv d. Pharmac., Bd. 246 (1908), S. 365; Biochemische Zeitschrift, Bd. 14 (1908), S. 238; Bd. 17 (1909), S. 257.

[2]) L. Rosenthaler, Schweizerische Apotheker Zeitg. Nr. 29, 30. Jahrg., S. 52.

(K. Feist[1]), und es ist wahrscheinlich, daß auf dieser Reaktion die allmähliche Abnahme der optischen Aktivität beruht, die bei dem erwähnten Grundversuche zu beobachten ist. Doch bedarf auch diese Frage noch der völligen Aufklärung, ebenso wie die andere, warum, wie es in der Tat der Fall ist, die Reaktion nicht mit allen Aldehyden positiv verläuft.

Zur völligen Aufklärung der Reaktion war es unter anderem nötig, folgende Punkte zu verfolgen:

1. Ist die Substanz, welche die asymmetrische Synthese bewirkt, ein Enzym?
2. Beeinflussung der Reaktion durch Temperatur und Zeit.
3. Katalytische Wirkung und Endgleichgewicht.
4. Beeinflussung der Reaktion durch verschiedene Reagenzien, verschiedene Ausführung der Versuche. Mechanismus der Reaktion.
5. Anwendbarkeit der Emulsinreaktion auf andere Synthesen.

Zum Teil sind die sich aus vorangehender Aufstellung ergebenden Fragen bereits durch Arbeiten von L. Rosenthaler erledigt worden, deren Erweiterung und Vervollständigung der Zweck meiner eigenen Untersuchungen ist.

Es sollte zunächst ermittelt werden, ob noch andere außer den bisher untersuchten Aldehyden mit Emulsin und Blausäure optisch aktive Oxynitrile ergaben, und es sollte besonders der Einfluß, den das Emulsin auf Geschwindigkeit und Gleichgewicht der Addition von Blausäure an Aldehyde und Ketone ausübt, näher studiert werden. Zu diesem Zwecke war es aber notwendig, die Reaktionskinetik der Blausäure-Addition, wie sie ohne Emulsin verläuft, zunächst zu studieren, da darüber bei Beginn meiner Arbeit noch keine Untersuchungen vorlagen. Erst neuerdings wurde dieses Gebiet in einer Untersuchung von W. J. Jones[2]) berührt.

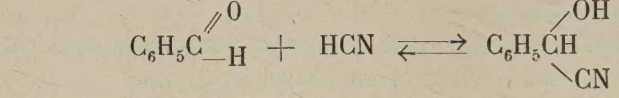
---

[1]) K. Feist, Arch. d. Pharmacie, Bd. 247 (1909), S. 226.

[2]) Jones, Journal Chem. Soc. London, Bd. 105, S. 1547; Chem. Zentralblatt 1914, II, S. 709.

Beitrag zur asymmetrischen Synthese von Oxynitrilen.

In Bd. 17 der biochemischen Zeitschrift Seite 257 und 258 finden sich die von Herrn Professor Dr. Rosenthaler aufgefundenen Ergebnisse über die durch Emulsin hervorgebrachte Beeinflussung der Reaktion:



und zwar folgendermaßen:

1. das Nitril wird optisch aktiv.
2. die Geschwindigkeit der Reaktion wird vergrößert.
3. das Gleichgewicht der Reaktion scheint nach der Nitrilseite verschoben zu sein.

Folgende Aldehyde lieferten nach den Untersuchungen L. Rosenthalers optisch aktive Nitrile:

rechtsdrehend: Acetaldehyd, Heptylaldehyd, Isobutylaldehyd, Oktylaldehyd, Furfurol, o-Methoxybenzaldehyd, Anisaldehyd, Kuminol, Piperonal, o-Nitrobenzaldehyd, m-Nitrobenzaldehyd, Phenylacetaldehyd, Zimtaldehyd, Isophtalaldehyd, Terephtalaldehyd;

linksdrehend: Citral, o-Phthalaldehyd.

Bei weitaus den meisten wurde unter Einwirkung des Emulsins eine Messung der Beschleunigung der Blausäure-Addition vorgenommen, die bei einzelnen Aldehyden, z. B. Anisaldehyd, Furfurol eine bedeutende war.

Auch über die Verschiebung des Gleichgewichtes nach der Nitrilseite sind schon quantitative Bestimmungen von Herrn Professor Dr. Rosenthaler ausgeführt worden. Es ergab sich, daß eine durch Emulsin hervorgerufene Verschiebung des Gleichgewichts angenommen werden kann, z. B. waren nach Erreichung des Gleichgewichts gebundene HCN beim:

Anisaldehyd ohne Emulsin 33,50%,
„ mit „ 73,50%,

Zimtaldehyd ohne „ 39,85%,
„ mit „ 71,88%.

Folgende neue Aldehyde wurden zur Untersuchung herangezogen:

1. Citronellal.
2. Iso-Valeraldehyd,
3. p-Tolylaldehyd,
4. o-Chlorbenzaldehyd,
5. o·o-Dichlorbenzaldehyd,
6. Propylaldehyd,
7. o-Methoxysalicylaldehyd,
8. Benzoyl-o-Methoxysalicylaldehyd,
9. Vanillin,
10. Vanillin-benzoyliert.

Bei folgenden Aldehyden, die optisch aktive Nitrile ergaben, nämlich: Benzaldehyd, Anisaldehyd, Zimtaldehyd, Citral, Citronellal, Heptylaldehyd, Iso-Valeraldehyd, p-Tolylaldehyd wurde der zeitliche Verlauf der optischen Aktivierung verfolgt. L. Rosenthaler hatte nämlich bei der Einwirkung der HCN auf Benzaldehyd bei Gegenwart von Emulsin gefunden, daß die optische Aktivität nach einer bestimmten Zeit ihren Höhepunkt erreicht, dann allmählich abnimmt und schließlich gegen Null konvergiert. Es war nun zu ermitteln, ob der Gang der Reaktion in allen Fällen derselbe ist. Als Ergebnis der Einwirkung von HCN auf den Aldehyd wurde in dieser Versuchsreihe die optische Aktivität in bestimmten, für alle Versuchsreihen gleichmäßigen Zeitabschnitten gemessen und das Ergebnis in eine Kurve eingetragen. Eine Abnahme der optischen Aktivität nach Erreichung eines Höhepunktes konnte in allen Fällen beobachtet werden. Die Zeiten, innerhalb deren der Höhepunkt erreicht wurde, waren für die verschiedenen Aldehyde verschieden. Bei Citral und Citronellal konnte das letzte (nach 48 Stunden ermittelte) Stadium nicht mehr in die Kurve aufgenommen werden.

Schließlich schien es noch von Interesse, einige andere Erscheinungen aufzuklären, die bei dem Studium der Reaktion zu beobachten waren, z. B. die Tatsache, daß einzelne Aldehyde keine optisch aktiven Nitrile ergaben. Letzteres konnte auf verschiedenen Umständen beruhen. Der einfachste Grund schien der zu sein, daß manche Aldehyde das Enzym zerstören; dann ferner aber auch, daß sich HCN innerhalb der

Beobachtungszeit gar nicht oder nur in geringem Maße an einige Aldehyde addiert, wie dieses quantitativ im zweiten Teile der Arbeit nachgewiesen werden soll. Damit im Zusammenhange stehen Versuche darüber, ob der negative Ausfall der Reaktion bei dem Phenolaldehyd auf der Gegenwart der freien OH-Gruppe der Phenolaldehyde beruht. Dieses mußte sich durch Versuche mit solchen Phenolaldehyden entscheiden lassen, bei denen die OH-Gruppe besetzt war, z. B. durch Benzoylierung.

Ferner hatte schon früher L. Rosenthaler Eiweiß als wirksames Schutzmittel der Enzyme gegen H- und OH-Ionen ermittelt; auch darüber finden sich einige Versuche zur Nachprüfung und Bestätigung aufgeführt.

Die oben erwähnten Versuche über den zeitlichen Verlauf der optischen Aktivierung wurden folgendermaßen ausgeführt:

In einem Thermostaten, dessen Temperatur auf 25° gestellt war, wurde mit Hilfe einer Wasserturbine ein Schüttelapparat in Bewegung gesetzt. An diesen konnten mehrere Flaschen von 100,0 g Inhalt fest angeschlossen werden. Der für die Versuchsreihe frisch destillierte Aldehyd wurde in ein solches Fläschchen hineingewogen (Gewichte s. Tabellen) und mit einer Anreibung von Emulsin in Wasser vermischt; dann wurde eine äquimolekulare Menge HCN in wässeriger Lösung zugesetzt und dieser Zeitpunkt notiert. Nachdem die Flüssigkeit mittels Wasser auf 100 ccm verdünnt worden war, wurde das Ganze kräftig durchgeschüttelt und die vorgeschriebene Zeit im Schütteln erhalten. Das gebildete Cyanhydrin wurde nun mehrmals mit Chloroform im Scheidetrichter ausgeschüttelt, die Versuchsflasche nachgespült und diese Chloroformlösung nach dem Entwässern mit Natr. sulf. sicc. und Filtrieren auf ein bestimmtes Gewicht — meist 90,0 g oder 135,0 g — gebracht. Die Drehung wurde nun in einem Rohre von bekanntem Maße am Polarisationsapparat abgelesen. Das α D der Tabelle bezeichnet immer die Gesamtdrehung des gebildeten d- oder l-Cyanhydrins. In der gleichen Weise wurden sämtliche Versuche angesetzt und ausgeführt, die sich auf diesen Teil der Arbeit beziehen.

Zeitlicher Verlauf der optischen Aktivierung.

I.

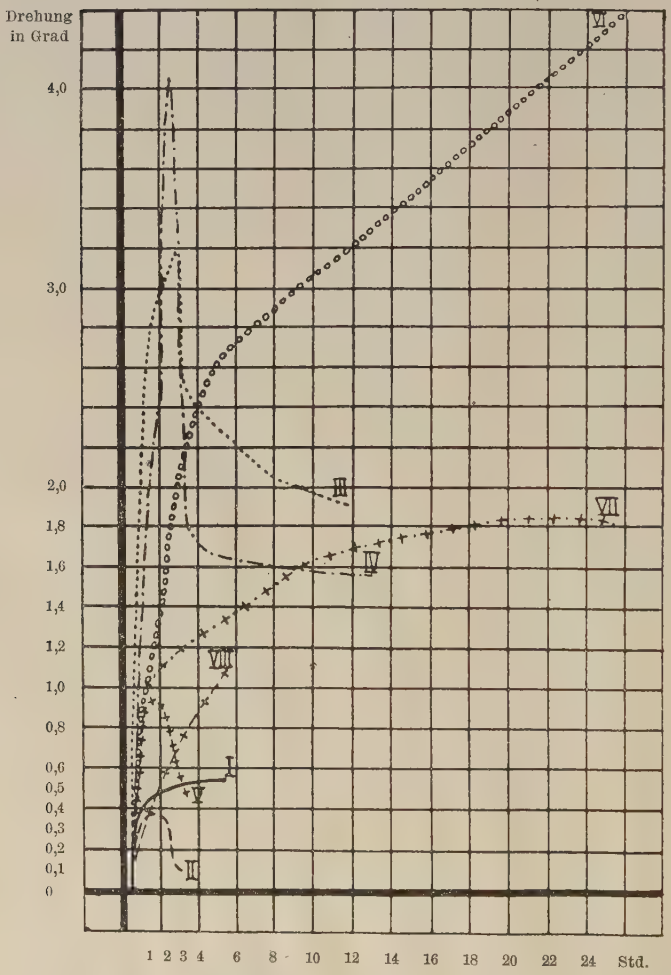
Zeit in Stunden t	$C_5H_{10}O$ — 4,304 HCN — 1,351 Emuls. — 0,5 **Iso-Valeraldehyd** α +	$C_7H_{14}O$ — 5,705 HCN — 1,351 Emuls. — 0,5 **Heptylaldehyd** α +	$C_6H_5So_4Na$ — 10,405 HCN — 1,351 Emuls. — 0,5 **Benzaldehyd-o-sulfons. Natr.** α —	C_6H_5COH — 5,302 HCN — 1,351 Emuls. — 0,5 **Benzaldehyd** α +
1/2	0,36	0,30	0,29	1,68
1	0,43	0,36	—	2,19
2	0,495 0,45	0,30	—	2,94
2 1/2	1,96 [1])	0,14	—	3,20
3	—	—	—	2,58
3 1/2	—	—	0,25	—
5	0,57	0	—	—
6	—	—	0,20	—
12	0	0	0,20	1,89
24	—	—	0	—

II.

Zeit in Stunden t	C_6H_4(COH)(OCH$_3$) — 6,803 HCN — 1,351 Emuls. — 0,5 **Anisaldehyd** α +	C_9H_8O — 6,603 HCN — 1,351 Emuls. — 0,5 **Zimtaldehyd** α +	$C_{10}H_{16}O$ — 7,606 HCN — 1,351 Emuls. — 0,5 **Citral** α —	$C_{10}H_{18}O$ — 7,707 HCN — 1,351 Emuls. — 0,5 **Citronellal** α +
1/2	1,32	0,72	0,28	—
3/4	—	0,76	—	—
1	1,62	0,90	0,80	0,96
2	2,37	0,86	1,38	—
2 1/2	4,11	0,68	1,72	1,12
3	1,80	0,52	2,10	—
5	—	—	2,66	1,28
12	1,59	0	3,22	1,68
24	—	—	4,65	1,83
48	—	—	4,44	1,72

[1]) Mit 5,0 g Emulsin.

Zeitlicher Verlauf der optischen Aktivierung.



I. Iso-Valeraldehyd.
II. Heptylaldehyd.
III. Benzaldehyd.
IV. Anisaldehyd.
V. Zimtaldehyd.
VI. Citral.
VII. Citronellal.
VIII. Tolylaldehyd.

Versuche mit: Acetaldehyd, o-Chlorbenzaldehyd, Furfurol, p-Tolylaldehyd, Oenanthol, Salicylaldehyd, m-Nitrobenzaldehyd, Benzoyl-o-Methoxysalicylaldehyd, Benzoyl-Vanillin.

Acetaldehyd:

CH_3COH	2,2
HCN	1,351
Emulsin	0,5

Nach einstündigem Schütteln: $\alpha + = 0$.

o-Chlorbenzaldehyd:

C_6H_4ClCOH	7,024
HCN	1,351
Emulsin	0,5

Nach $2^1/_2$ stündigem Schütteln: $\alpha - = 0{,}36$.

Furfurol:

$C_5H_4O_2$	4,8
HCN	1,351
Emulsin	0,5

Nach $^1/_2$, 1 und $2^1/_2$ stündigem Schütteln: $\alpha = 0$.

p-Tolylaldehyd:

$C_6H_4\begin{cases}COH\\CH_3\end{cases}$	6,003
HCN	1,351
Emulsin	5,0

Nach 1 stündigem Schütteln: $\alpha + = 0$.
Nach $2^1/_2$ stündigem Schütteln: $\alpha + = 0{,}59$.
Nach 5 stündigem Schütteln: $\alpha + = 1{,}03$.

Oenanthol. Der Rückstand vom 2 Stunden Versuch:

Oenanthol	5,705
HCN	1,351
Emulsin	0,5
nochmals mit Oenanthol	5,705
HCN	1,351

1 Stunde lang geschüttelt, um zu prüfen, ob das Emulsin eventuell vom Oenanthol zerstört wird: α + = 0.

Salicylaldehyd:

Salicylaldehyd	6,102
HCN	1,351
Emulsin	0,5

wurden $2^1/_2$ Stunden im Schüttelapparat belassen: α + = 0.

Nach dem Ausschütteln mit Chloroform wurde der Rückstand mit

Benzaldehyd	5,302
HCN	1,351

nochmals $2^1/_2$ Stunden geschüttelt: α + = 0.

m-Nitrobenzaldehyd:

$C_6H_4(NO_2)(COH)$	7,553
HCN	1,351
Emulsin	0,5
Chloroform	30,0

Nach $^1/_2$ und $2^1/_2$ stündigem Schütteln: α + = 0.

Benzoyl-o-Methoxysalicylaldehyd:

$C_{15}H_{12}O_4$	12,80
HCN	1,351
Emulsin	0,5
Chloroform	30,0

Nach 2 stündigem Schütteln: α + = 0.

Nach dem Abdestillieren des Chloroforms wurde der Rückstand nochmals mit

Emulsin 1,0
HCN 1,351

10 Stunden lang geschüttelt: α + = 0.

Derselbe Versuch wurde mit 5,0 g Emulsin durchgeführt α + = 0.

Nach dem Verseifen: α — = 0.

Benzoyl-Vanillin:[1])

$C_{15}H_{12}O_4$ 12,80
HCN 1,351
Emulsin 0,5
Chloroform 30,0

Nach 2½ stündigem Schütteln: α + = 0. Der Rückstand wurde nach dem Abdestillieren des Chloroforms mit

Emulsin 4,5 g
HCN 1,351

versetzt und nochmals vier Stunden geschüttelt: α + = 0.

Nach dem Verseifen: α — = 0.

Versuche über ein etwaiges Ko-Enzym.

Um festzustellen, ob etwa in dem Emulsin ein Ko-Enzym, nicht-enzymatischer Natur, vorhanden ist, wurden folgende Versuche ausgeführt:

Emulsin 2,0 g wurden mit 100,0 g Wasser zwei Stunden ausgekocht. Die Emulsinlösung reagierte nach dieser Zeit

[1]) Es schien außerdem von Interesse zu versuchen, ob eine Additionsverbindung mit Benzaldehyd wie Benzaldehyd reagiert.

Benzaldehyd 21,2 g
Natr. bisulfuros. 20,8 g (in wässeriger Lösung)

durch Schütteln entsteht Benzaldehyd-Natriumbisulfit; nach dem Reinigen und Trocknen wurden hiervon 21,0 g

mit Emulsin 0,5 »
HCN 1,351

3½ Stunden geschüttelt α + = 0, α — = 0,02.

stark sauer. Von dem Filtrat = (1,0 g Emulsin) 50,0 g mit

Benzaldehyd	5,302
HCN	1,351
Emulsin	0,5

$2^1/_2$ Stunden zusammen geschüttelt: $\alpha +$ = 0,76.

Die saure Reaktion der Emulsinlösung veranlaßte mich, mit $^n/_{10}$-NaOH zu neutralisieren.

Von der neutralen Flüssigkeit	25,0 g
Benzaldehyd	5,303
HCN	1,351
Emulsin	0,5.

Nach $2^1/_2$ stündigem Schütteln erhielt ich $\alpha +$ = 2,16.

Für das Vorhandensein eines Ko-Enzyms hat sich somit ein Anhaltspunkt nicht ergeben.

Versuche über die Schutzwirkung von Eiweiß. (Vgl. S. 8.)

a)

Acetaldehyd	4,4
Emulsin	2,5
HCN	1,351
Frisches Eiweiß von 1 Ei.	

Nach $2^1/_4$ stündigem Schütteln $\alpha +$ = 0,045.

Nach dem Verseifen: $\alpha -$ = 0.

b) Frisches Eiweiß wurde mit 90,0 g Chloroform ausgeschüttelt, um zu prüfen, ob nicht die Drehung beim vorhergehenden Versuch durch optisch aktive Körper des Eiweißes hervorgerufen worden ist. $\alpha +$ = 0.

c) Propylaldehyd.

Propylaldehyd	2,902
HCN	1,351
Emulsin	5,0.

Nach $2^1/_2$ stündigem Schütteln: $\alpha +$ = 0.

Nach dem Verseifen und Ausziehen mit Natr. carb. Lösung: $\alpha -$ = 0.

Um zu erforschen, ob Propylaldehyd Emulsin abtötete, wurden nochmals:

Emulsin 0,5
Propylaldehyd 2,902
HCN 1,351

2½ Stunden geschüttelt: α + = 0.

Dann nach dem Entfernen des Propylaldehyds mit

Benzaldehyd 5,302
HCN 1,351

2½ Stunden geschüttelt: α + = 0.

d) Propylaldehyd 2,902
HCN 1,351
Emulsin 0,5
Eiweiß (frisch) von 1 Ei.

Diese Mischung wurde mittels Wasser auf 70,0 g gestellt und 2½ Stunden ohne Schütteln der Einwirkung überlassen. (Eiweiß sollte als Schutzmittel gegen die Zerstörung des Emulsins durch den Propylaldehyd wirken.) Hierzu wurden gegeben

Benzaldehyd 5,302
HCN 1,351

nach 2½ stündigem Schütteln: α + = 0,26, dann nochmals

HCN 1,351
Benzaldehyd 10,6

nach 2½ stündigem Schütteln: α + = 0.

Eiweiß hat also hier die völlige Zerstörung des Emulsins verhindert.

Ergebnisse.

I. Es lieferten von den geprüften Aldehyden optisch aktive Nitrile folgende Aldehyde:

1. Citronellal.
2. Iso-Valeraldehyd.
3. p-Tolylaldehyd.
4. o-Chlorbenzaldehyd.

Negativ verliefen die Versuche mit: Acetaldehyd, Furfurol, Oenanthol, Salicylaldehyd, m-Nitrobenzaldehyd, Benzoyl-o-Methoxysalicylaldehyd, Benzoyl-Vanillin.

II. Das Maximum der optischen Aktivität ist bei der Oxynitril-Bildung von Benzaldehyd und Anisaldehyd nach einer Einwirkung von $2^1/_2$ Stunden erreicht, bei Zimtaldehyd und Isovaleraldehyd nach 2 Stunden, Heptylaldehyd 1 Stunde; bei p-Tolylaldehyd, bei dem nur einige Versuche gemacht werden konnten, wurde bei 5 Stunden, beim Citronellal bei 24 Stunden das Maximum erreicht. Abweichend verhielt sich Citral, das eine Linksdrehung ergab und dessen Maximum ebenso wie das des Citronellals nach 24 Stunden lag.

III. Ein Ko-Enzym konnte nicht aufgefunden werden.

IV. Die Schutzwirkung des Eiweißes konnte bestätigt werden.

Versuche
über die Kinetik der Blausäure-Addition.

Unter der Geschwindigkeit einer Reaktion versteht man das Verhältnis der umgewandelten Stoffmenge zu der zur Umwandlung nötigen Zeit. Die Geschwindigkeit einer Reaktion verändert sich während des Verlaufs der Umsetzung fortwährend.

Als einfachsten Fall kann man sich eine Reaktion denken, bei der sich nur ein Stoff verändert (monomolekulare Reaktion).

$$\frac{dx}{dt} = K\,(a-x).$$

Durch Umformung (Integration) gelangt man zu dem Ausdruck:

$\frac{1}{t}\,l\,\frac{a}{a-x} = K_1$, in dem also a die Anfangskonzentration der Lösung, x die jeweils umgesetzte Stoffmenge und t die zu x in Beziehung stehende Zeit ist; l ist natürlicher, nicht Brigg'scher Logarithmus.

Bei der Reaktion zweiter Ordnung, sobald äquimolekulare Mengen reagieren, nimmt der Ausdruck folgende Form an:

$$\frac{x}{t\,(a-x)\cdot a} = K_2.$$

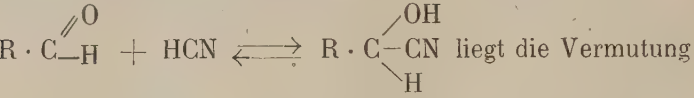
Bei der Reaktion dritter Ordnung (trimolekulare Reaktion):

$$\frac{1}{t}\cdot\frac{x\,(2\,a-x)}{2\,a^2\,(a-x)^2} = K_3.$$

Durch die Anwendung dieser Gleichungen gewinnt man einen Einblick in den Mechanismus der Reaktion; denn gibt einer dieser Ausdrücke eine konstante Zahl, so kann man

mit Sicherheit erwarten, daß die richtige Formel angewendet wurde. Es gibt dann noch Vorschriften, um die Ordnung einer Reaktion im voraus zu bestimmen, um die Konstanz der gefundenen K auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Im folgenden Teil will ich mich damit begnügen, die Werte eines Beispiels in die drei bestehenden Formeln einzusetzen und auch die Prüfung der Konstanz kurz rechnerisch darlegen.

Bei der Addition von Blausäure an Aldehyd:



liegt die Vermutung nahe, daß es eine Reaktion zweiter Ordnung, also eine bimolekulare ist. An der folgenden Tabelle kann man erkennen, daß die Werte x von Nr. 23 (s. S. 42) in diese drei Formeln eingesetzt, nur eine richtige Lösung zulassen, die der bimolekularen Reaktion:[1])

Addition von Blausäure an Benzaldehyd.

Benzaldehyd . . . 2,12 g
Blausäure . . . . 0,54 »
Weingeist . . . . 100 ccm
} $^n/_{25}$-Lösung.

in Minuten t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_1	K_2	K_3
180	25,00	0,4635	0,0765	0,00579	0,0025	0,00170
225	23,40	0,4337	0,1063	0,00476	0,0027	0,00209
285	21,66	0,4016	0,1384	0,00389	0,0028	0,00243
345	20,20	0,3745	0,1655	0,00330	0,0028	0,00269
405	18,18	0,3485	0,1915	0,00298	0,0029	0,00302
625	17,00	0,3152	0,2248	—	0,0032	—
835	14,24	0,2640	0,2760	—	0,0028	—
1495	10,10	0,1872	0,3528	—	0,0026	—

Die Zahlen von K_1 fallen, die von K_3 steigen stetig an. Die Zahlen von K_2 bleiben im Prinzip konstant.

[1]) Näheres über die Ausführung der Versuche s. S. 21.

Um nun die Prüfung der Konstanz K_2 festzustellen, kann man sich folgender Integralmethode bedienen:

die Gleichung $-\frac{dC}{dt} = K \cdot C^n$ geht durch Integration — wenn $n = 2$ gesetzt wird — über in:

$$K = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \left(\frac{1}{C_2} - \frac{1}{C_1}\right)$$

Nimmt man irgend eine Phase aus der Versuchsreihe heraus und setzt die Werte in die Gleichung ein,

$t_1 = 225$ Minuten $C_1 = 0{,}4337$
$t_2 = 285$ „ $C_2 = 0{,}4016$

so erhält man:

$$K = \frac{1}{60} \cdot \left(\frac{1}{0{,}4016} - \frac{1}{0{,}4337}\right)$$

$$K = 0{,}01666 \cdot (2{,}4885 - 2{,}3057)$$
$$K = \mathbf{0{,}00304}.$$

Aus ca. 40 Konstanten verschiedener Kontrollversuche resultierte für Benzaldehyd $K = \mathbf{0{,}00283}$.

Da schon durch L. Rosenthaler festgestellt war, daß Emulsin beschleunigend auf die HCN-Addition wirkt, so war einerseits dieser Punkt noch näher zu untersuchen, anderseits war festzustellen, wie einige nicht enzymatische Substanzen auf die Geschwindigkeit der Reaktion wirken.

Neben den Messungen von Blausäureanlagerung an Aldehyde laufen also bei den meisten Aldehyden solche mit Emulsin. Bisher sind auch schon quantitative Versuche mit Emulsin zur Beschleunigung der Reaktion von Herrn Professor Dr. L. Rosenthaler vorgenommen worden, die sich auf Seite 265 im Bd. 17 der biochemischen Zeitschrift finden. Bei diesen Versuchen ist jedoch mehr auf Endresultat resp. Gleichgewicht der Reaktion Gewicht gelegt worden, ohne die einzelnen Phasen der beschleunigten Reaktion zu berücksichtigen. Auch diese Tabelle erweiterte ich durch Zusätze verschiedener Mengen Emulsin und deren zahlenmäßige Berechnung, ohne die Nachprüfung der Versuche zu vernachlässigen. Auch nicht-

enzymatische Stoffe, wie Weingeist, Alkali und Säure wurden herangezogen und der Verlauf im Gegensatz zur Normalreaktion quantitativ festgesetzt.

L. Wirth[1]) behauptet, daß sich das Reaktionssystem durch Zusatz von Spuren Alkali derart schnell verändert, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr gemessen werden kann. Ich habe trotzdem mit einigem Erfolge derartige Versuche quantitativ gemessen.

Zuletzt werden in diesem Teile noch einige Versuche aufgeführt, durch die ermittelt werden sollte, ob das Emulsin durch Ko-enzym verstärkt werden kann.

---

[1]) Archiv der Pharmacie, Bd. 249 (1911), S. 397.

Ausführung der Versuche.

Da zu erwarten war, daß schon minimale Spuren von Verunreinigungen besonders saurer oder basischer Natur die Reaktion beeinflussen, so war zunächst der Beschaffenheit der Gefäße, in denen die Reaktion vorgenommen wurde, und der Reinheit der Ausgangsmaterialien die größte Aufmerksamkeit zuzuwenden. In der Abgabe von Alkali durch Glas lag eine besondere Fehlerquelle. Die in Anwendung kommenden Jenaer Kölbchen und Maßkolben wurden mit Säure ausgelaugt und nach gründlicher Reinigung eine Stunde lang in heißem Wasserdampf ausgedämpft. Der Reinheit des destillierten Wassers wurde ganz besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Es wurde zweimal mittels eines Kühlers, dessen Innenmantel aus einem silbernen Rohre bestand, destilliert und zwar das erstemal unter Zusatz von Kalipermanganat und Schwefelsäure; dann mit Barytwasser. Das Aufnahmegefäß war mit einem Röhrchen, das mit Natronkalk gefüllt war, zur Abhaltung der Kohlensäure der Luft verbunden. Auch der Weingeist wurde vor jedem Versuche frisch destilliert und auf die Abwesenheit von Aldehyd nach der Angabe des deutschen Arzneibuches — die rote Farbe einer Mischung von 10 ccm Weingeist und 1 ccm Kal.-permanganatlösung darf nicht vor Ablauf von 20 Minuten in Gelb übergehen — geprüft.

Die aus Ferrocyankalium und Schwefelsäure hergestellte Blausäure wurde möglichst oft dargestellt und zwar in kleinen Mengen, jedenfalls aber alle 8—10 Tage unter erneutem Zusatze von Schwefelsäure frisch umdestilliert.

Die Reinigung des Aldehyds wurde, falls er sauer reagierte, auf folgende Weise bewirkt: Der Aldehyd wurde im

Scheidetrichter mit verdünnter Natriumcarbonatlösung kräftig geschüttelt und einige Stunden — meist über Nacht — in Berührung gelassen. Sobald er neutral reagierte, wurde er nach dem Abtrennen der Sodalösung entwässert und fraktioniert destilliert. Die physikalischen Konstanten jedes einzelnen Aldehyds finden sich in der Einleitung jeder neuen Versuchsreihe aufgeführt.

Der allgemeine Gang jedes einzelnen Versuches war im wesentlichen derselbe und in allen Einzelheiten wie folgt:

Der nach obiger Beschreibung gereinigte Aldehyd wurde zwei Stunden vor Beginn des Versuches im Fraktionskolben der Destillation unterworfen und der mittlere Anteil gesondert aufgefangen. Dieser wurde nochmals destilliert und zwar sogleich — bei Beobachtung der vorgeschriebenen Siedetemperatur — in ein vorgelegtes, tariertes Pyknometer. Das

Gewicht wurde auf vier Stellen genau bestimmt und die abgewogene Menge mit Alkohol auf 50 ccm verdünnt. Zu gleicher Zeit wurde die Blausäure nach der Methode von Denigès bestimmt. Schon vorher war ihr Gehalt annähernd so eingestellt, daß niemals mehr als 50 ccm davon zum Reaktionsgemisch zuzusetzen waren, damit nicht durch Nachfüllen und mehrfaches Ablesen Fehlerquellen entständen. Die weingeistige Aldehydlösung wurde vom Pyknometer in eine Bürette gefüllt und der genau berechnete Teil abgemessen. Nach dem Hinzufügen des fehlenden Alkohols wurde Leitfähigkeitswasser bis auf 400 ccm eingefüllt und das Ganze auf 15° abgekühlt. Jetzt erst wurde die Blausäure bei einer notierten Zeit hinzugefügt, auf 500 ccm mit Leitfähigkeitswasser aufgefüllt und nach kräftigem Durchschütteln in 10 Kölbchen à 50,0 g Inhalt eingefüllt. Diese Kölbchen wurden fest zugebunden in einem Thermostaten bei 25° mittels Drahthäkchen eingehenkt und bis kurz vor jeder Titration darin belassen. Nun wurde der Inhalt des Kölbchens in eine Bürette gefüllt. Darin lag wohl eine der hauptsächlichsten Fehlerquellen, die ich durch einen doppeltdurchbohrten Kork zu vermeiden suchte, dessen Zeichnung die Anordnung von selbst erläutert.

Da die Titration bei einer von der Reaktion verschiedenen Temperatur vorgenommen wurde, so mußte diese Differenz mit in die Berechnung eingeschaltet werden. Der Quotient richtete sich nach dem jeweiligen Alkoholgehalt und wurde bei verändertem Alkoholgehalt in einem Vorversuche ermittelt: 25 ccm dieser Verdünnung von 25° wurde auf 15° abgekühlt und wiederum bis zur Marke aufgefüllt. Der Quotient (z. B. $\frac{25}{25{,}15}$) gibt den Temperaturunterschied an.

Durch die Titration sollte die jeweils freie HCN ermittelt werden. Aus der Bürette, die den ganzen Inhalt des Kölbchens enthielt, ließ ich 30 ccm in zur Fällung des Cyansilbers genügende Menge Normalsilbernitratlösung ($^n/_{10}$, $^n/_{25}$, $^n/_{100}$) fließen, füllte auf 100 ccm auf, filtrierte 50 ccm vom Niederschlag sogleich in eine Bürette ab und titrierte den Überschuß mit entsprechender Normallösung von Rhodan-Ammonium zurück. Das Resultat mußte natürlich verdoppelt werden, um die in 30 ccm freie HCN zu erhalten. Das Endresultat der Blausäure wurde auf 500 ccm umgerechnet. Diese Versuche wurden solange fortgesetzt unter Notierung der genauen Zeiten, bis Gleichgewicht eintrat, d. h. zwei aufeinanderfolgende Titrationen dasselbe Ergebnis hatten. Im Laufe des ersten Versuchstages wurde dann eine Gesamt-Blausäurebestimmung ausgeführt, zumeist an siebenter Stelle — 6 Titrationen waren mindestens für die Geschwindigkeit notwendig — doch oftmals auch noch am Schlusse der Versuchsreihe nach ca. 8—10 Tagen. Nur da, wo eine geringere, als die zugesetzte Menge HCN gefunden wurde, wurde dieses in der Tabelle bemerkt.

Bei den Versuchen mit Emulsin mußte die Anzahl Kubikzentimeter Normal-Silbernitratlösung reduziert werden, da, wie schon L. Rosenthaler bewiesen, Emulsin selbst $AgNO_3$ bindet. Zu diesem Zwecke wurde bei jeder neuen Menge Emulsin ein blinder Versuch ausgeführt und die ermittelte Menge Normal-Silbernitratlösung in Abzug gebracht. In den Versuchsreihen ist stets die reduzierte Zahl angegeben. Zu Beginn der Emulsinversuche ist eine kurze Tabelle eingefügt, die beweist, daß Emulsin selbst Blausäure nicht beeinflußt und

die Beständigkeit der HCN-Menge — nach Tagen selbst — dartut.

Die Messungen sind sämtlich wiederholt worden, abgesehen von denen mit Emulsin, Alkali und Säure. Zu erwähnen sei noch, daß die Einstellung der Normallösungen nach dem Rosenthaler-Abelmannschen Verfahren mit HgO bewirkt wurde, dessen Genauigkeit durch Nachprüfung der Normallösungen von Zeit zu Zeit einwandfrei bestätigt wurde.

Acetaldehyd.

Der von der Firma Kahlbaum-Berlin bezogene Aldehyd (500,0 g) wurde in kleinen Portionen à 50,0 g der fraktionierten Destillation unterworfen. Es wurde hierbei nur eine Gesamtausbeute von ca. 20,0 g bei 21° C. siedenden Aldehyds erhalten. Dieser gelangte zur Verwendung.

1.

Addition von Blausäure an Acetaldehyd.

Acetaldehyd . . . 0,8800 g
Blausäure . . . . 0,5400 » } n/25-Lösung.
Weingeist . . . . 100 ccm

t	verbrauchte ccm n/25-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
30	26,30	0,4745	0,0655	0,0085
60	23,30	0,4194	0,1206	0,0088
90	20,80	0,3744	0,1656	0,0090
120	18,60	0,3348	0,2052	0,0094
220	13,90	0,2502	0,2898	0,0097
300	12,85	0,2313	0,3087	0,0082
29 St.	3,70	0,0666	0,4734	—
5 Tg.	1,78	0,0320	0,5080	—
			arithm. Mittel:	0,0089

2.

Addition von Blausäure an Acetaldehyd.

Acetaldehyd . . . 0,8800 g
Blausäure . . . . 0,5400 » } n/25-Lösung.
Weingeist . . . . 100 ccm

t	verbrauchte ccm n/25-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
30	26,40	0,4752	0,0648	0,0084
60	22,48	0,4046	0,1354	0,0103
90	19,40	0,3492	0,1908	0,0112
180	14,20	0,2544	0,2856	0,0114
270	11,20	0,2016	0,3384	0,0114
360	9,00	0,1620	0,3780	0,0118
22 St.	3,84	0,0691	0,4709	0,0096
7 Tg.	2,00	0,0360	0,5040	—
9 »	1,96	0,0353	0,5047	—
			arithm. Mittel:	0,0105

Mittelwert: **0,0097**.

3.

Versuch über den Einfluß von Emulsin auf Blausäure.

Blausäure . . . . 0,5400 g
Weingeist . . . . 100 ccm
Emulsin . . . . . 0,5 g

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	vorhandene freie HCN
30	29,92	0,5398
540	29,92	0,5398
4 Tag 1 Stunde	29,92	0,5398

4.

Addition von Blausäure an Acetaldehyd.

Acetaldehyd . . 0,8800 g
Blausäure . . . 0,5400 »
Weingeist . . . 100 ccm
Emulsin . . . . 0,1 g
} $^n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
10	21,78	0,3920	0,1480	0,0699
20	16,58	0,2984	0,2416	0,0749
50	9,88	0,1779	0,3621	0,0753
80	7,18	0,1293	0,4107	0,0735
260	2,28	0,0410	0,4990	0,0866
4 Tg.	1,60	0,0288	0,5112	—
6 »	1,38	0,0248	0,5152	—
13 »	1,38	0,0248	0,5152	—

5.

Addition von Blausäure an Acetaldehyd.

Acetaldehyd . . . . 0,8800 g
Blausäure . . . . . 0,5400 »
Weingeist . . . . . 100 ccm
$^n/_{10}$-Natronlauge . . 1 ccm
} $^n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_3
3	25,58	0,4604	0,0796	0,1073
5	23,82	0,4287	0,1113	0,1010
7	22,40	0,4032	0,1368	0,0950
9	21,24	0,3823	0,1577	0,0950
11	20,10	0,3618	0,1782	0,0955
13	19,00	0,3420	0,1980	0,0984
170	5,20	0,0936	0,4464	—
3 Tg.	4,40	0,0792	0,4608	—
12 »	4,50	0,0810	0,4590	—
			arithm. Mittel:	0,0987

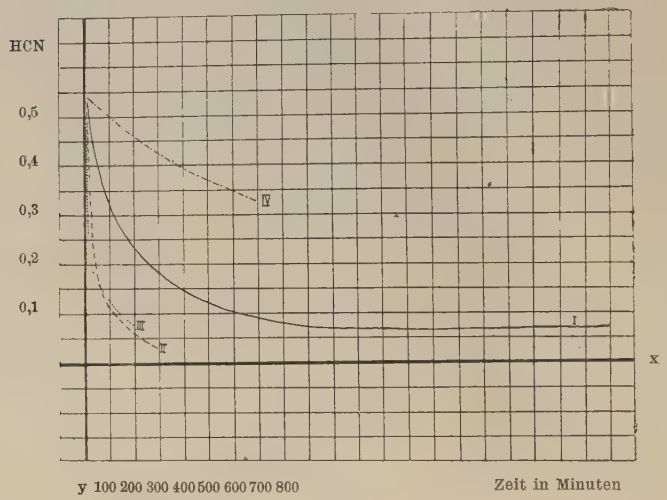
6.

Addition von Blausäure an Acetaldehyd.

Acetaldehyd . . . . 0,8800 g
Blausäure . . . . . 0,5400 »
Weingeist . . . . . 100 ccm
$^n/_{10}$-Salzsäure . . 1 ccm
} $^n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
110	28,16	0,5068	0,0332	0,00110
170	26,54	0,4777	0,0623	0,00142
230	25,30	0,4554	0,0846	0,00149
320	23,80	0,4284	0,1116	0,00150
420	22,08	0,3974	0,1426	0,00158
685	18,40	0,3312	0,2088	0,00166

Addition von Blausäure an Acetaldehyd.



I Nr. 2. Ohne Zusätze.
II Nr. 4. Zusatz von 0,1 g Emulsin.
III Nr. 5. Zusatz von 1 ccm $^{n}/_{10}$-NaOH.
IV Nr. 6. Zusatz von 1 ccm $^{n}/_{10}$-HCl.

Ergebnis.

Bei der Addition von Blausäure an Acetaldehyd wurde als Mittelwert $K_2 = 0{,}0097$ gefunden.

Bei der Erreichung des Gleichgewichts waren 93,94% HCN gebunden. Durch 0,1 g Emulsin trat eine Beschleunigung der Reaktion (s. II Nr. 4) und eine Verschiebung des Gleichgewichtes nach der Nitrilseite hin ein.

Durch 1 ccm $^{n}/_{10}$ NaOH trat eine starke Beschleunigung der Reaktion ein (s. III Nr. 5), die Reaktion ist trimolekular $K_3 = 0{,}0987$.

Durch 1 ccm $^{n}/_{10}$ HCl verlangsamte sich die Reaktion (s. IV Nr. 6).

Isobutylaldehyd,

von der Firma Kahlbaum bezogen, reagierte neutral, siedete zum größten Teile bei 62° und konnte ohne Entsäuerung zur Anwendung kommen.

7.

Addition von Blausäure an Iso-butylaldehyd.

Iso-butylaldehyd . . 1,4412 g
Blausäure . . . . . 0,5400 »
Weingeist . . . . . 175 ccm
} $^n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
30	21,60	0,3880	0,1512	0,0240
60	16,40	0,2952	0,2448	—
90	13,90	0,2502	0,2898	0,0238
120	11,58	0,2084	0,3316	0,0245
150	10,46	0,1882	0,3518	0,0230
180	9,10	0,1638	0,3762	0,0236
			arithm. Mittel:	0,0237

8.

Addition von Blausäure an Iso-butylaldehyd.

Iso-butylaldehyd . . 1,4412 g
Blausäure . . . . . 0,5400 g
Weingeist . . . . . 175 ccm
} $^n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
30	22,60	0,4068	0,1332	0,0202
90	14,50	0,2610	0,2790	0,0220
120	12,59	0,2266	0,3134	0,0213
153	11,04	0,1987	0,3413	0,0207
180	10,10	0,1818	0,3582	0,0202
210	9,16	0,1649	0,3751	0,0201
2 Tg. 19 St. 30 Min.	4,30	0,0774	0,4626	—
6 Tg. 19 St. 30 Min.	4,30	0,0774	0,4626	—
			arithm. Mittel:	0,0207

Mittelwert: **0,0222.**

9.

Addition von Blausäure an Iso-butylaldehyd.

Iso-butylaldehyd . . 1,4412 g
Blausäure . . . . . 0,5400 g
Weingeist . . . . . 175 ccm
Emulsin . . . . . 0,5 g
} $^n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
15	15,92	0,2865	0,2535	0,1092
30	10,92	0,1966	0,3434	0,1078
45	8,72	0,1569	0,3831	0,1004
60	7,02	0,1263	0,4137	0,1010
75	6,42	0,1113	0,4287	0,0951
90	5,76	0,1037	0,4363	0,0866
18 St. 25 M.	3,92	0,0706	0,4694	—
4 Tg. 20 St.	3,72	0,0670	0,4730	—
11 Tg.	3,22	0,0580	0,4820	—
13 »	3,20	0,0580	0,4820	—

10.

Addition von Blausäure an Iso-butylaldehyd.

Iso-butylaldehyd . . 1,4412 g
Blausäure . . . . . 0,5400 g
Weingeist . . . . . 175 ccm
Emulsin erhitzt[1]) . 0,5 g
} $^n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
30	9,42	0,1695	0,3705	0,1348
60	5,98	0,1076	0,4324	0,1240
90	4,72	0,0850	0,4550	0,1102
120	4,12	0,0742	0,4658	0,0969
260	3,27	0,0589	0,4811	0,0582
19 St. 10 M.	2,88	0,0518	0,4882	0,0151
10 Tg.	2,50	0,0450	0,4950	—
18 »	2,55	0,0459	0,4941	—

[1]) Emulsin 0,5 g wurde eine Stunde lang in Wasser auf dem Wasserbade erhitzt und dem Reaktionsgemisch zugesetzt.

11.

Addition von Blausäure an Iso-butylaldehyd.

Iso-butylaldehyd . . . 1,4412 g
Blausäure . . . . . 0,5400 »
Weingeist . . . . . 225 ccm
Emulsin vorbehandelt [1]) 0,5 g
} $^n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
30	13,42	0,2403	0,2997	0,0769
50	10,24	0,1834	0,3566	0,0720
70	9,12	0,1633	0,3767	0,0610
90	7,36	0,1318	0,4082	0,0637
110	6,78	0,1214	0,4186	0,0580
130	6,24	0,1117	0,4283	0,0545
190	5,26	0,0942	0,4458	0,0461
1 Tg. 19 St.	3,52	0,0631	0,4769	—
8 Tg. 2 St.	3,52	0,0631	0,4769	—

12.

Addition von Blausäure an Iso-butylaldehyd.

Iso-butylaldehyd . . . 1,4412 g
Blausäure . . . . . 0,5400 g
Weingeist . . . . . 175 ccm
Emulsin vorbehandelt [2]) 0,5 g
} $^n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
30	21,52	0,3873	0,1527	0,0243
90	15,76	0,2836	0,2564	0,0185
150	11,56	0,2080	0,3320	0,0196
210	9,92	0,1785	0,3615	0,0178
330	7,50	0,1350	0,4050	0,0168
480	5,82	0,1047	0,4353	0,0160
2 Tg. 18 St.	3,43	0,0617	0,4783	—
8 » 4 »	3,18	0,0572	0,4828	—
15 » 15 »	3,08	0,0554	0,4846	—
17 » 15 »	3,08	0,0554	0,4846	—

[1]) Emulsin 0,5 g wurde eine Stunde lang in Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt, filtriert, und das Filtrat dem Reaktionsgemisch zugesetzt.

[2]) Emulsin 0,5 g wurde eine Stunde lang in Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt und mit dem entstandenen Niederschlage dem Reaktionsgemisch zugesetzt.

13.

Addition von Blausäure an Iso-butylaldehyd.

Iso-butylaldehyd . . 1,4412 g
Blausäure . . . . . 0,5400 g
Weingeist . . . . . 175 ccm
$^n/_{10}$-Natronlauge . . 1 ccm
} $^n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_3
2	24,64	0,4435	0,0965	0,206
4	20,88	0,3758	0,1642	0,227
6	18,40	0,3312	0,2088	0,236
8	17,20	0,3096	0,2304	0,218
10	16,04	0,2887	0,2513	0,214
12	14,96	0,2693	0,2707	0,215
30	9,72	0,1749	0,3651	0,236
18 St.	4,90	0,0882	0,4518	—
1 Tg. 18 St.	4,80	0,0864	0,4536	—
8 » 18 »	4,64	0,0835	0,4565	—
10 » 18 »	4,64	0,0835	0,4565	—
			arithm. Mittel:	0,226

14.

Addition von Blausäure an Iso-butylaldehyd.

Iso-butylaldehyd . . 1,4412 g
Blausäure . . . . . 0,5400 g
Weingeist . . . . . 175 ccm
$^n/_{10}$-Salzsäure . . . 1 ccm
} $^n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
90	22,20	0,3996	0,1404	0,00723
210	16,44	0,2959	0,2441	0,00726
270	14,74	0,2653	0,2747	0,00710
330	13,46	0,2423	0,2977	0,00689
400	12,14	0,2135	0,3265	0,00691
790	7,60	0,1368	0,4032	0,00690
1210	6,70	0,1206	0,4194	—
6 Tg.	1,60	0,0288	0,5112	—
14 »	1,00	0,0180	0,5220	—
16 »	1,00	0,0180	0,5220	—

Ergebnis.

Bei der Addition von Blausäure an Isobutylaldehyd wurde als Mittelwert: $K_2 = 0{,}0222$ gefunden.

Bei der Erreichung des Gleichgewichtes waren 85,66% HCN gebunden.

Durch 0,5 g Emulsin trat eine Beschleunigung der Reaktion und Verschiebung des Gleichgewichtes nach der Nitrilseite hin ein.

0,5 g Emulsin, in Wasser gelöst und 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt, beschleunigte ebenfalls die Reaktion. 0,5 g Emulsin, eine Stunde lang in Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt und mit dem entstandenen Niederschlage dem Reaktionsgemisch zugesetzt, beschleunigte die Reaktion, wenn auch nicht mehr so stark.

0,5 g Emulsin, eine Stunde lang in Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt und filtriert, beschleunigte die Reaktion nicht mehr, lieferte aber auch nicht die Konstante der Normalreaktion.

Durch 1 ccm $^n/_{10}$-NaOH trat eine wesentliche Beschleunigung der Reaktion ein, die Reaktion ist jetzt trimolekular $K_3 = 0{,}226$. Durch 1 ccm $^n/_{10}$-HCl verlangsamte sich die Reaktion.

Iso-Valeraldehyd,

von der Firma Kahlbaum bezogen, reagierte neutral, siedete zum größten Teile bei 92,5° C., welcher Anteil gesondert aufgefangen, ohne Entsäuerung zur Verwendung kommen konnte.

15.

Addition von Blausäure an Iso-Valeraldehyd.

Iso-Valeraldehyd . . 1,7216 g
Blausäure . . . . . 0,5400 » } $^n/_{25}$-Lösung.
Weingeist . . . . . 200 ccm

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
60	27,60	0,4944	0,0456	0,00288
120	24,80	0,4442	0,0958	0,00332
180	22,80	0,4084	0,1316	0,00331
245	21,30	0,3816	0,1584	0,00311
300	20,04	0,3590	0,1810	0,00311
360	18,92	0,3389	0,2011	0,00305
			arithm. Mittel:	0,00313

16.

Addition von Blausäure an Iso-Valeraldehyd.

Iso-Valeraldehyd . . 1,7216 g
Blausäure . . . . . 0,5400 » } $^n/_{25}$-Lösung.
Weingeist . . . . . 200 ccm

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
30	28,80	0,5159	0,0241	—
90	26,20	0,4693	0,0707	0,00310
150	23,94	0,4288	0,1112	0,00320
210	22,06	0,3952	0,1448	0,00322
270	20,76	0,3719	0,1681	0,00310
395	18,30	0,3278	0,2122	0,00303
3 Tg. 4 St.	6,74	0,1209	0,4191	—
5 » 2 »	5,44	0,0976	0,4424	—
6 » 18 »	5,02	0,0901	0,4499	—
12 Tg.	4,70	0,0844	0,4556	—
14 »	4,72	0,0867	0,4533	—
			arithm. Mittel:	0,00313

Mittelwert: **0,00313**.

Ergebnis.

In der Addition von Blausäure an Isovaleraldehyd wurde als Mittelwert: $K_2 = 0{,}00313$ gefunden.

Bei der Erreichung des Gleichgewichtes waren 83,94% HCN gebunden.

Heptylaldehyd,

von der Firma Th. Schuchardt-Görlitz bezogen, reagierte neutral und hatte zum größten Teile 154° C. als Siedepunkt. Dieser Anteil, gesondert aufgefangen, konnte sodann zur Verwendung kommen.

17.

Addition von Blausäure an Heptylaldehyd.

Heptylaldehyd . . . 2,2820 g
Blausäure . . . . . 0,5400 » } $^n/_{25}$-Lösung.
Weingeist . . . . . 250 ccm

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
35	28,44	0,5094	0,0306	0,00317
150	22,54	0,4037	0,1363	0,00416
235	19,54	0,3500	0,1900	0,00339
355	17,96	0,3217	0,2183	0,00353
415	16,50	0,2956	0,2444	0,00368
475	15,23	0,2728	0,2672	0,00381
2 Tg. 21 St.	6,00	0,1076	0,4324	—
3 » 23 »	5,80	0,1036	0,4364	—
4 » 22 »	5,60	0,1005	0,4395	—
5 » 23 »	5,60	0,1005	0,4395	—
			arithm. Mittel:	0,00363

18.

Addition von Blausäure an Heptylaldehyd.

Heptylaldehyd . . . 2,2820 g
Blausäure . . . . . 0,5400 » } $^n/_{25}$-Lösung.
Weingeist . . . . . 250 ccm

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
60	27,40	0,4908	0,0492	0,00309
150	22,60	0,4048	0,1352	0,00412
270	18,72	0,3353	0,2047	0,00409
330	17,24	0,3088	0,2312	0,00420
390	15,78	0,2827	0,2573	0,00431
450	14,96	0,2680	0,2720	0,00427
			arithm. Mittel:	0,00401

Mittelwert: **0,00382.**

Ergebnis.

Bei der Addition von Blausäure an Heptylaldehyd wurde als Mittelwert: $K_2 = 0{,}00382$ gefunden.

Bei der Erreichung des Gleichgewichtes waren 81,38% HCN gebunden.

Acroleïn,

durch Einwirken von Kaliumhydrosulfat auf Glycerin gewonnen, wurde sofort einer nochmaligen Destillation unterworfen und der zwischen 52 und 53° C. siedende Anteil gesondert aufgefangen. Der Aldehyd konnte nur zu einem Versuche in Anwendung kommen, da er am nächsten Tage durch Polymerisation schon merklich getrübt war.

19.

Addition von Blausäure an Acrolein.

Acrolein . . . . . 1,1200 g
Blausäure . . . . . 0,5400 » } n/25-Lösung.
Weingeist . . . . . 100 ccm

t	verbrauchte ccm n/25-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
30	28,20	0,5076	0,0324	0,0039
150	22,64	0,4071	0,1329	0,0040
270	19,80	0,3564	0,1836	0,0035
392	17,00	0,3060	0,2340	0,0036
490	15,50	0,2790	0,2610	0,0035
600	14,30	0,2574	0,2826	0,0034
5 Tg. 23 St.	6,80	0,1224	0,4176	—
10 Tg.	6,58	0,1184	0,4216	—
14 »	6,25	0,1125	0,4275	—
16 »	6,25	0,1125	0,4275	—
			arithm. Mittel:	0,00365

Ergebnis.

Bei der Addition von Blausäure an Acroleïn, von der nur eine Versuchsreihe ausgeführt werden konnte, ergab sich als arithmetisches Mittel der Konstanten $K_2 = 0{,}00365$. Bei der Erreichung des Gleichgewichtes waren 79,16% HCN gebunden.

Citral,

von der Firma Th. Schuchardt-Görlitz bezogen, mußte, da es bräunlich gefärbt war, im Vakuum der Destillation unterworfen werden. Der normale Siedepunkt liegt nach Schmidts pharmaz. Chemie bei 228—229° C. Der größte, mittlere Anteil ging bei 250 mm Druck und 120—125° C. über. Dieses Destillat, das fast farblos war, wurde sofort in Arbeit genommen.

20.

Addition von Blausäure an Citral.

Citral . . . . . 3,0425 g
Blausäure . . . . . 0,5400 » } n/25-Lösung.
Weingeist . . . . . 200 ccm

t	verbrauchte ccm n/25-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_3
160	28,30	0,5094	0,0306	0,00068
220	27,80	0,5004	0,0396	0,00067
280	27,20	0,4896	0,0504	0,00068
350	26,60	0,4788	0,0612	0,00068
440	26,00	0,4680	0,0720	0,00065
1110	24,50	0,4410	0,0990	—
2 Tg. 21 St.	20,40	0,3654	0,1746	—
5 » 22 »	17,44	0,3124	0,2276	—
13 » 22 »	15,20	0,2723	0,2677	—
19 » 5 »	15,20	0,2723	0,2677	—
			arithm. Mittel:	0,000660

Ergebnis.

Bei der Addition von Blausäure an Citral, bei der ebenfalls nur eine Versuchsreihe ausgeführt werden konnte, ergab sich als arithmetisches Mittel der Konstanten $\dot{K}_2 = 0{,}000660$.

Bei der Erreichung des Gleichgewichtes waren 49,57 % HCN gebunden.

Furfurol,

von der Firma Henn & Kittler-Straßburg bezogen und in größerer Menge der Destillation unterworfen, ließ sich auf diese Weise gut wasserhell erhalten und siedete auch bei der zuletzt vorgenommenen Destillation fast durchgehend bei 162° C.

21.

Addition von Blausäure an Furfurol.

Furfurol . . . . . 1,9200 g
Blausäure . . . . . 0,5400 » } $^n/_{25}$-Lösung.
Weingeist . . . . . 100 ccm

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
45	29,80	0,5364	0,0036	0,00027
165	26,84	0,4831	0,0569	0,00132
260	25,40	0,4572	0,0828	0,00129
345	24,12	0,4341	0,1059	0,00131
460	22,76	0,4096	0,1304	0,00128
760	20,84	0,3751	0,1649	0,00107
			arithm. Mittel:	0,00110

22.

Addition von Blausäure an Furfurol.

Furfurol . . . . . 1,9200 g
Blausäure . . . . . 0,5400 » } $^n/_{25}$-Lösung.
Weingeist . . . . . 100 ccm

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
135	28,04	0,4998	0,0402	0,00111
215	26,90	0,4794	0,0606	0,00109
275	25,74	0,4587	0,0813	0,00119
395	24,36	0,4341	0,1059	0,00112
520	22,94	0,4088	0,1312	0,00115
720	21,20	0,3778	0,1622	0,00111
			arithm. Mittel:	0,00112

Mittelwert: **0,00111**.

Ergebnis.

Bei der Addition von Blausäure an Furfurol wurde als Mittelwert $K_2 = 0{,}00111$ gefunden.

Benzaldehyd.

Der von der Firma Henn & Kittler-Straßburg bezogene Benzaldehyd erwies sich durch den negativen Ausfall der Beilsteinschen Kupferprobe als halogenfrei (herrührend von der Darstellung aus Toluol). Da Benzaldehyd, wie bekannt, stets starke Neigung zur Oxydation zeigt und infolgedessen immer sauer reagierte, wurde er, wie anfangs schon im allgemeinen Teil erwähnt, mit Natriumcarbonatlösung am Tage vor dem Versuche geschüttelt, die Nacht über belassen und am Morgen nach dem Entwässern rektifiziert. Die zwischen 179—180° C. übergehenden Anteile wurden gesondert aufgefangen und konnten dann kurz vor dem Versuche in das Pyknometer destilliert werden.

23.

Addition von Blausäure an Benzaldehyd.

Benzaldehyd . . . . 2,1200 g
Blausäure . . . . . 0,5400 »
Weingeist . . . . . 100 ccm
} $n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
180	25,00	0,4635	0,0765	0,0025
225	23,40	0,4337	0,1063	0,0027
285	21,66	0,4016	0,1384	0,0028
345	20,20	0,3745	0,1655	0,0028
405	18,80	0,3485	0,1915	0,0029
625	17,00	0,3152	0,2248	—
835	14,24	0,2640	0,2760	0,0028
1495	10,10	0,1872	0,3528	0,0026
2 Tg. 40 St. 15 M.	7,30	0,1353	0,4047	—
4 Tg. 10 St. 15 M.	7,30	0,1353	0,4047	—
			arithm. Mittel:	0,00272

24.

Addition von Blausäure an Benzaldehyd.

Benzaldehyd . . . . 5,3020 g
Blausäure . . . . . 1,3510 »
Weingeist . . . . . 100 ccm
} $n/_{10}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
120	50,20	0,9300	0,4210	0,0027
240	41,80	0,7749	0,5761	0,0023
420	32,60	0,6044	0,7466	0,0022
600	26,00	0,4820	0,8690	0,0022
780	22,60	0,4190	0,9320	0,0021
1020	19,00	0,3522	0,9988	0,0020
1 Tg. 2 St. 30 M.	14,20	0,2633	1,0877	—
2 Tg. 7 St. 30 M.	10,30	0,1909	1,1601	—
3 Tg. 3 St.	10,20	0,1891	1,1619	—
5 » 3 »	10,20	0,1891	1,1619	—
			arithm. Mittel:	0,00225

25.

Addition von Blausäure an Benzaldehyd.

Benzaldehyd . . . 5,3020 g
Blausäure . . . . . 1,3510 » } $^n/_{10}$-Lösung.
Weingeist . . . . . 100 ccm

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
120	50,00	0,9270	0,4240	0,0028
210	41,20	0,7638	0,5872	0,0027
390	30,40	0,5636	0,7874	0,0026
570	23,60	0,4375	0,9135	0,0027
750	20,00	0,3708	0,9802	0,0026
1560	13,40	0,2484	1,1026	0,0021
1860	12,40	0,2299	1,1211	0,0019
2 Tg. 4 St. 25 M.	10,80	0,2002	1,1508	—
4 Tg. 3 St.	10,20	0,1891	1,1619	—
6 » 3 »	10,20	0,1891	1,1619	—
			arithm. Mittel:	0,00249

Mittelwert: **0,00237**.

26.

Addition von Blausäure an Benzaldehyd.

Benzaldehyd . . . 0,5032 g
Blausäure . . . . . 0,1350 » } $^n/_{100}$-Lösung.
Weingeist . . . . . 25 ccm

in Stunden t	verbrauchte ccm $^n/_{100}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
75	9,40	0,0428	0,0923	0,00355
87	8,60	0,0391	0,0960	0,00348
98,5	7,60	0,0346	0,1005	0,00364
111	7,20	0,0327	0,1024	0,00348
125,5	6,60	0,0300	0,1051	0,00344
146,5	6,40	0,0291	0,1060	0,00307
172,5	5,70	0,0259	0,1092	0,00302
197	5,40	0,0246	0,1105	—
9 Tg. 9 St. 30 M.	5,10	0,0232	0,1119	—
10 Tg. 2 St. 30 M.	5,10	0,0232	0,1119	—
			arithm. Mittel:	0,00338

27.

Addition von Blausäure an Benzaldehyd.

Benzaldehyd . . . . 5,3020 g
Blausäure . . . . . 1,3510 » } $^n/_{10}$-Lösung.
Weingeist . . . . . 175 ccm

t	verbrauchte ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
4 St.	14,70	0,6627	0,6883	0,00320
6 »	11,20	0,5049	0,8461	0,00344
8 »	9,00	0,4057	0,9453	0,00359
11 »	7,00	0,3155	1,0355	0,00367
14 »	5,70	0,2570	1,0940	0,00375
17 »	5,00	0,2254	1,1256	0,00362
27 »	3,70	0,1668	1,1842	0,00323
2 Tg. 5 St.	3,60	0,1623	1,1887	—
3 » 5 »	3,40	0,1532	1,1978	—
5 » 6 »	3,40	0,1532	1,1978	—
			arithm. Mittel:	0,00350

28.

Addition von Blausäure an Benzaldehyd.

Benzaldehyd . . . . 2,1200 g
Blausäure . . . . . 0,5400 » } $^n/_{25}$-Lösung.
Weingeist . . . . . 480 ccm

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
45	29,80	0,5310	0,0090	—
75	29,66	0,5285	0,0115	0,00053
135	29,52	0,5260	0,0140	0,00036
255	28,88	0,5146	0,0254	0,00035
375	28,20	0,5025	0,0375	0,00036
			arithm. Mittel:	0,00040

29.

Addition von Blausäure an Benzaldehyd.

Benzaldehyd . . . 2,1200 g
Blausäure . . . . . 0,5400 »
Weingeist . . . . . 480 ccm
} $^n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
90	30,80	0,5365	0,0035	—
210	29,84	0,5198	0,0202	0,00034
330	28,90	0,5034	0,0366	0,00039
510	28,20	0,4912	0,0488	0,00036
760	27,00	0,4703	0,0697	0,00036
1290	25,14	0,4379	0,1021	0,00033
1950	23,30	0,4058	0,1342	0,00031
			arithm. Mittel:	0,000348

Mittelwert: **0,000374**.

30.

Addition von Blausäure an Benzaldehyd.

Benzaldehyd . . . 2,1200 g
Blausäure . . . . . 0,5400 »
Weingeist . . . . . 100 ccm
Emulsin . . . . . 0,1 g
} $^n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
165	19,91	0,3691	0,1709	0,00519
240	17,51	0,3246	0,2154	0,00512
321	15,75	0,2920	0,2480	0,00490
405	14,59	0,2705	0,2695	0,00455
540	13,55	0,2512	0,2888	0,00394
750	12,35	0,2289	0,3111	0,00335
1305	11,25	0,2085	0,3315	0,00225
1 Tg. 8 St.	10,75	0,1993	0,3407	—
2 Tg. 12 St. 15 M.	10,23	0,1896	0,3504	—
3 Tg.	10,10	0,1872	0,3528	—
4 Tg.	10,10	0,1872	0,3528	—

31.

Addition von Blausäure an Benzaldehyd.

Benzaldehyd . . . . 2,1200 g
Blausäure . . . . . 0,5400 »
Weingeist . . . . . 100 ccm
Emulsin . . . . . 0,2 g
} $n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie NCN	x	K_2
165	16,65	0,3087	0,2313	0,00840
225	14,65	0,2716	0,2684	0,00813
285	13,41	0,2486	0,2914	0,00761
350	12,35	0,2290	0,3110	0,00718
465	11,59	0,2149	0,3251	0,00602
810	10,39	0,1926	0,3474	0,00412
1340	9,75	0,1808	0,3592	0,00274
1 Tg. 22 St. 20 M.	9,05	0,1678	0,3722	—
2 Tg. 23 St. 45 M.	9,05	0,1678	0,3722	—

32.

Addition von Blausäure an Benzaldehyd.

Benzaldehyd . . . . 2,1200 g
Blausäure . . . . . 0,5400 g
Weingeist . . . . . 100 ccm
Emulsin . . . . . 0,5 g
} $n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
170	10,15	0,1882	0,3518	0,0203
230	9,85	0,1862	0,3538	0,0153
290	9,55	0,1771	0,3629	0,0130
370	9,45	0,1752	0,3648	0,0104
510	9,35	0,1734	0,3666	0,0076
780	9,25	0,1715	0,3685	0,0032
1410	8,65	0,1604	0,3796	0,0031
2 Tg. 4 St. 30 M.	8,15	0,1511	0,3889	—
3 Tg. 4 St. 30 M.	8,15	0,1511	0,3889	—

33.

Addition von Blausäure an Benzaldehyd.

Benzaldehyd . . . 2,1200 g
Blausäure . . . . . 0,5400 »
Weingeist . . . . . 100 ccm
Emulsin . . . . . 1,0 g
} $^n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
190	10,59	0,1963	0,3437	0,0170
250	9,77	0,1811	0,3589	0,0146
310	9,49	0,1759	0,3641	0,0123
465	9,49	0,1759	0,3641	—
14 St.	9,49	—	—	—
2 Tg. 23 St.	9,49	—	—	—

34.

Addition von Blausäure an Benzaldehyd.

Benzaldehyd . . . 2,1200 g
Blausäure . . . . . 0,5400 »
Weingeist . . . . . 100 ccm
Emulsin[1]) . . . . . 0,1 g
} $^n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
165	23,21	0,4303	0,1097	0,00286
240	21,27	0,3943	0,1457	0,00285
315	19,67	0,3647	0,1753	0,00282
390	18,73	0,3473	0,1927	0,00263
570	16,27	0,3016	0,2384	0,00257
1305	12,19	0,2260	0,3140	0,00197
2 Tg. 30 M.	10,67	0,1978	0,3422	0,00099
2 Tg. 21 St. 30 M.	10,57	0,1959	0,3441	—
5 Tg.	9,57	0,1774	0,3626	—
6 »	9,57	0,1774	0,3626	—

[1]) Das Emulsin zu den Versuchen 34, 35, 36 wurde in folgender Weise behandelt: Käufliches Emulsin wurde in konzentrierter wässeriger Lösung mit abs. Alkohol ausgefällt und der Niederschlag bei gelinder Wärme getrocknet.

35.

Addition von Blausäure an Benzaldehyd.

Benzaldehyd . . . 2,1200 g
Blausäure . . . . . 0,5400 »
Weingeist . . . . . 100 ccm
Emulsin . . . . . 0,2 g
} $^n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
165	17,04	0,3159	0,2241	0,00796
225	14,94	0,2770	0,2630	0,00781
285	13,54	0,2510	0,2890	0,00748
345	12,64	0,2344	0,3056	0,00699
405	12,10	0,2245	0,3155	0,00642
605	10,74	0,1991	0,3409	0,00524
1220	9,74	0,1806	0,3594	0,00302
1 Tg. 22 St. 30 M.	9,34	0,1731	0,3669	—
4 Tg. 3 St. 30 M.	8,74	0,1620	0,3780	—
5 Tg. 3 St. 30 M.	8,75	0,1620	0,3780	—

36.

Addition von Blausäure an Benzaldehyd.

Benzaldehyd . . . 2,1200 g
Blausäure . . . . . 0,5400 »
Weingeist . . . . . 100 ccm
Emulsin . . . . . 0,5 g
} $^n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
30	15,15	0,2809	0,2591	0,0569
75	9,89	0,1833	0,3567	0,0313
120	9,25	0,1715	0,3685	0,0331
180	8,91	0,1652	0,3748	0,0233
240	8,81	0,1633	0,3767	0,0178
300	8,63	0,1600	0,3800	0,0146
555	8,43	0,1563	0,3837	0,0081
19 St. 45 M.	7,69	0,1426	0,3974	—
1 Tg. 20 St. 5 M.	6,45	0,1196	0,4204	—
2 Tg. 20 St. 5 M.	6,45	0,1196	0,4204	—

37.

Addition von Blausäure an Benzaldehyd.

Benzaldehyd . . . 2,1200 g
Blausäure . . . . . 0,5400 »
Weingeist . . . . . 100 ccm
Emulsin [1] . . . . . 0,1 g
} $^n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
60	24,12	0,4341	0,1059	0,0075
120	19,38	0,3488	0,1912	0,0084
180	16,58	0,2984	0,2416	0,0083
300	13,18	0,2372	0,3028	0,0078
420	11,32	0,2037	0,3363	0,0072
565	9,78	0,1760	0,3640	0,0066
900	8,58	0,1544	0,3856	0,0051
23 St. 15 M.	7,78	0,1400	0,4000	0,0040
3 Tg. 45 M.	7,78	0,1400	0,4000	0,0040

38.

Addition von Blausäure an Benzaldehyd.

Benzaldehyd . . . 2,1200 g
Blausäure . . . . . 0,5400 »
Weingeist . . . . . 100 ccm
Emulsin [1] . . . . . 0,2 g
} $^n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-Lösung	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
30	23,52	0,4233	0,1167	0,0171
60	19,16	0,3448	0,1952	0,0174
90	15,86	0,2854	0,2546	0,0183
120	13,80	0,2484	0,2916	0,0181
285	9,16	0,1648	0,3752	0,0147
465	7,96	0,1432	0,3968	0,0110
1365	7,36	0,1324	0,4076	0,0041
2 Tg. 45 M.	7,36	0,1324	0,4076	—

[1] Frisches Emulsin von Dr. Schuchardt-G.

39.

Addition von Blausäure an Benzaldehyd.

Benzaldehyd . . . . 2,1200 g
Blausäure . . . . . 0,5400 »
Weingeist . . . . . 100 ccm
Emulsin vorbehandelt[1]) 0,5 g
} $n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
30	26,74	0,4813	0,0587	0,00752
90	23,83	0,4289	0,1111	0,00532
150	21,27	0,3828	0,1572	0,00506
210	19,26	0,3466	0,1934	0,00491
270	17,72	0,3189	0,2211	0,00475
390	15,42	0,2775	0,2625	0,00449
9 Tg. 19 St.	6,82	0,1227	0,4173	—
17 » 22 »	6,72	0,1209	0,4191	—

40.

Addition von Blausäure an Benzaldehyd.

Benzaldehyd . . . . 2,2100 g
Blausäure . . . . . 0,5400 »
Weingeist . . . . . 150 ccm
Emulsin vorbehandelt[2]) 0,5 g
} $n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
20	19,02	0,3423	0,1977	0,0534
60	11,52	0,2073	0,3327	0,0495
90	9,32	0,1677	0,3723	0,0456
120	7,92	0,1393	0,4007	0,0443
150	7,21	0,1296	0,4104	0,0390
180	6,92	0,1245	0,4155	0,0343
390	6,12	0,1101	0,4299	0,0185
18 St. 30 M.	5,92	0,1065	0,4335	—
6 Tg. 2 St.	5,92	0,1065	0,4335	—

[1]) Emulsin 0,5 g wurde eine Stunde lang in Wasser auf dem Wasserbade erhitzt und dem Reaktionsgemisch zugesetzt.

[2]) Emulsin 0,5 g wurde eine Stunde lang in Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt und mit dem entstandenen Niederschlage dem Reaktionsgemisch zugesetzt.

41.

Addition von Blausäure an Benzaldehyd.

Benzaldehyd . . . . . 2,1200 g
Blausäure . . . . . 0,5400 »
Weingeist . . . . . 100 ccm
Emulsin vorbehandelt[1]) . . . . . 0,5 g in weingeistiger Lösung erhitzt und filtriert
} $^n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
30	27,82	0,5007	0,0393	0,00484
75	27,32	0,4917	0,0483	0,00242
135	26,52	0,4773	0,0627	0,00180
195	25,82	0,4647	0,0753	0,00153
255	25,22	0,4539	0,0861	0,00137
615	22,22	0,3999	0,1401	0,00105
1275	18,12	0,3261	0,2139	0,00095
10 Tg. 4 St. 15 M.	7,32	—	—	—
17Tg.13St.	6,72	—	—	—

42.

Addition von Blausäure an Benzaldehyd.

Benzaldehyd . . . 2,1200 g
Blausäure . . . . . 0,5400 »
Weingeist . . . . . 100 ccm
$^n/_{10}$-Natronlauge . . 0,5 »
} $^n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
30	27,40	0,5080	0,0320	0,0039
60	26,00	0,4820	0,0580	0,0037
180	21,70	0,4023	0,1377	0,0035
360	19,00	0,3522	0,1878	0,0033
420	16,75	0,3105	0,2295	0,0032
600	14,30	0,2651	0,2749	0,0032
1380	9,40	0,1743	0,3657	0,0028
2 Tg. 5 St.	7,40	0,1372	0,4028	—
3 » 5 »	7,40	0,1372	0,4028	—

[1]) Emulsin 0,5 g wurde eine Stunde lang in Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt, filtriert, und das Filtrat dem Reaktionsgemisch zugesetzt.

43.

Addition von Blausäure an Benzaldehyd.

Benzaldehyd . . . 2,1200 g
Blausäure . . . . . 0,5400 »
Weingeist . . . . . 100 ccm
$^n/_{10}$-Natronlauge . . 1 ccm
} $^n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
30	12,60	0,2336	0,3064	0,2483
90	7,50	0,1390	0,4010	0,2685
390	6,40	0,1186	0,4214	0,1046
19 St.	6,40	0,1186	0,4214	—
			arithm. Mittel:	0,2071

44.

Addition von Blausäure an Benzaldehyd.

Benzaldehyd . . . 2,1200 g
Blausäure . . . . . 0,5400 »
Weingeist . . . . . 100 ccm
$^n/_{10}$-Salzsäure . . . 0,5 »
} $^n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
180	27,80	0,5004	0,0396	0,00081
360	26,00	0,4680	0,0720	0,00080
600	23,40	0,4212	0,1188	0,00087
1200	19,00	0,3420	0,1980	0,00089
1 Tg. 5 St. 30 M.	16,40	0,2952	0,2448	0,00087
1 Tg. 20 St. 30 M.	13,90	0,2502	0,2898	0,00080
2 Tg. 10 St. 30 M.	11,60	0,2088	0,3312	0,00083
4 Tg. 21 St. 30 M.	9,30	0,1674	0,3726	—
6 Tg. 4 St.	9,00	0,1620	0,3780	—
8 » 4 »	8,50	0,1530	0,3870	—
10 » 4 »	8,40	0,1512	0,3880	—

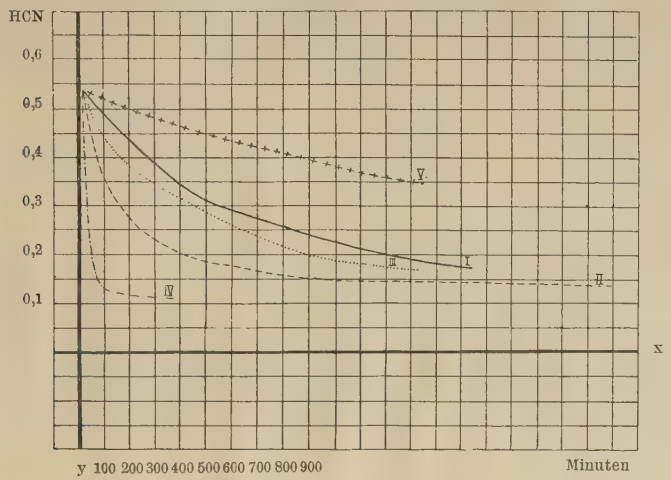
45.

Addition von Blausäure an Benzaldehyd.

Benzaldehyd . . . . 2,1200 g
Blausäure . . . . . 0,5400 »
Weingeist . . . . . 100 ccm
$^n/_{10}$-Salzsäure . . . 1 » } $^n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
150	28,54	0,5137	0,0263	0,00063
330	26,88	0,4838	0,0562	0,00065
510	25,34	0,4561	0,0839	0,00066
870	22,74	0,4093	0,1307	0,00067
1410	19,66	0,3538	0,1862	0,00069
2 Tg. 30 M.	15,14	0,2725	0,2675	0,00062
4 » 30 »	11,36	0,2044	0,3356	—
5 Tg. 6 St. 30 M.	10,14	0,1825	0,3575	—
7 Tg. 7 St.	9,20	0,1656	0,3744	—
10 Tg. 1 St. 30 M.	8,40	0,1512	0,3888	—

Addition von Blausäure an Benzaldehyd.



I Nr. 23. Ohne Zusätze.
II Nr. 30. Zusatz von 0,1 g Emulsin.
III Nr. 42. Zusatz von 0,5 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
IV Nr. 43. Zusatz von 1 ccm $^n/_{10}$-NaOH.
V Nr. 45. Zusatz von 1 ccm $^n/_{10}$-HCl.

Ergebnis.

Bei der Addition von Blausäure an Benzaldehyd in etwa 10% weingeistiger Lösung wurde aus ca. 40 Konstanten verschiedener Kontrollreaktionen als Mittelwert $K_2 = 0{,}00272$ gefunden (s. I. Nr. 23), bei der doppelten Menge Blausäure und Aldehyd, aber gleichem Alkoholgehalte erhielt ich als arithmetisches Mittel der Konstanten $k_2 = 0{,}00237$, bei erhöhtem Alkoholgehalt (35%) $K_2 = 0{,}00350$. Bei einem Versuche in sehr verdünnter Lösung und Titration mit $^n/_{100}$-$AgNO_3$ wurde als arithmetisches Mittel der Konstanten $K_2 = 0{,}00338$ gefunden. In konzentriertem Alkohol verlangsamte sich jedoch die Reaktion sehr stark: $K_2 = 0{,}000374$.

Bei der Erreichung des Gleichgewichtes der Benzaldehyd-Blausäureaddition waren 74,94% HCN gebunden. Durch 0,1 g Emulsin trat eine Beschleunigung (s. II. Nr. 30) ein, die sich beim Zusatze von 0,2, 0,5, 1,0 ständig steigerte.

Bei einem durch Alkohol gereinigten Präparate ergaben sich für die Beschleunigung z. T. geringere Werte. Die größte Beschleunigung trat ein bei denjenigen Versuchen, die mit der Bemerkung: «frisches Emulsin von Dr. Schuchardt-Görlitz» versehen sind.

Bei diesem Emulsin konnte auch eine Verschiebung des Gleichgewichtes nach der Nitrilseite konstatiert werden: nach Zusatz von 0,5 g Emulsin waren bei Erreichung des Gleichgewichtes 77,61% HCN gebunden.

Die Versuche mit verschiedenen Sorten Emulsin sollten zu gleicher Zeit auch dartun, wie wesentlich es ist, bei vergleichenden Bestimmungen stets das gleiche Emulsin anzuwenden. Durch Erhitzen von 0,5 g Emulsin in wässeriger Lösung 1 Stunde lang auf dem Wasserbade wurde das Emulsin nur z. T. unwirksam gemacht. Es trat Beschleunigung der Reaktion ein.

0,5 g Emulsin 1 Stunde lang in Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt und mit dem entstandenen Niederschlage dem Reaktionsgemisch zugesetzt, beschleunigte die Reaktion stark.

0,5 g Emulsin 1 Stunde lang in Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt und filtriert dem Reaktionsgemisch zugesetzt, beschleunigte die Reaktion nicht mehr, ergab aber auch nicht die Konstante der Normalreaktion.

Beim Zusatze von 0,5 ccm $^{n}/_{10}$-NaOH trat eine sehr geringe Beschleunigung ein (die Konstanten fallen von 0,0039 — 0,0028 gegenüber 0,00272 der Normalreaktion), hingegen konnte beim Zusatze von 1 ccm $^{n}/_{10}$-NaOH mit Sicherheit die Berechnung der trimolekularen Reaktion in Anwendung kommen, im Mittel: $K_3 = 0{,}2071$. $^{n}/_{10}$-HCl verlangsamte in beiden untersuchten Fällen die Reaktion, die größere Menge etwas mehr. Eine Verschiebung des Gleichgewichtes nach der Nitrilseite durch Emulsin konnte nur in 4 von 11 Fällen konstatiert werden.

Salicylaldehyd,

zum Teil von der Firma Kahlbaum bezogen, zum Teil selbst bereitet durch Einwirkung von Chloroform und Kalilauge auf Phenol, reagierte sehr bald sauer und mußte ebenfalls der Behandlung mit Natriumcarbonatlösung unterworfen werden. Dabei bildete sich eine krystallinische Masse, aus der sich jedoch durch erneuten Zusatz von sehr viel Wasser der Aldehyd wieder ausschied. Nach vorgenommener fraktionierter Destillation erhielt ich ein nur sehr schwach gelblich gefärbtes Produkt, das fast konstant bei 196° C. siedete und gegen Lackmus neutral reagierte.

46.

Addition von Blausäure an Salicylaldehyd.

Salicylaldehyd . . . 2,4400 g
Blausäure . . . . . 0,5400 » } n/25-Lösung.
Weingeist . . . . . 125 ccm

t	verbrauchte ccm n/25-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
180	27,60	0,4968	0,0432	0,00080
360	25,90	0,4882	0,0518	0,00073
540	24,67	0,4440	0,0960	0,00076
720	23,30	0,4194	0,1206	0,00074
1320	20,20	0,3636	0,1764	0,00070
1 Tg. 9 St.	17,78	0,3200	0,2200	—
3 » 4 »	13,00	0,2340	0,3060	—
6 » 4 »	11,60	0,2088	0,3312	—
7 » 4 »	11,50	0,2070	0,3330	—
			arithm. Mittel:	0,000746

47.

Addition von Blausäure an Salicylaldehyd.

Salicylaldehyd . . . 2,4400 g
Blausäure . . . . . 0,5400 » } n/25-Lösung.
Weingeist . . . . . 125 ccm

t	verbrauchte ccm n/25-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
120	28,20	0,5076	0,0324	—
240	27,04	0,4876	0,0533	0,00084
360	25,82	0,4647	0,0753	0,00083
480	24,72	0,4449	0,0951	0,00082
600	24,00	0,4320	0,1080	0,00077
720	23,20	0,4176	0,1224	0,00076
1260	19,90	0,3582	0,1818	0,00074
3 Tg. 23 St. 20 M.	12,20	0,2196	0,3204	—
6 Tg. 4 St. 30 M.	11,50	0,2070	0,3330	—
			arithm. Mittel:	0,000793

Mittelwert: **0,000768**.

48.

Addition von Blausäure an Salicylaldehyd.

Salicylaldehyd . . . 2,4400 g
Blausäure . . . . . 0,5400 »
Weingeist . . . . . 125 ccm
Emulsin [1]) . . . . . 0,1 g
} $^n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
60	28,98	0,5216	0,0184	0,00108
120	28,58	0,5144	0,0256	0,00051
240	27,88	0,5018	0,0382	0,00058
780	26,52	0,4773	0,0627	0,00031
1560	21,58	0,3884	0,1516	0,00046

49.

Addition von Blausäure an Salicylaldehyd.

Salicylaldehyd . . . 2,4400 g
Blausäure . . . . . 0,5400 g
Weingeist . . . . . 125 ccm
Emulsin [2]) . . . . . 0,5 g
} $^n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
45	12,00	0,2160	0,3240	0,0617
105	7,61	0,1369	0,4031	0,0519
165	5,75	0,1035	0,4365	0,0473
345	5,36	0,0965	0,4435	0,0246
1425	4,83	0,0869	0,4531	0,0067
2 Tg. 2 St.	1,08	0,0194	0,5206	—

[1]) Durch Emulsin trat nach einigen Stunden eine starke Gelbfärbung der Mischung ein.

[2]) Durch Emulsin 0,5 g trat schneller als bei 0,1 g eine starke Gelbfärbung, schließlich gelber Niederschlag ein. Die Gesamtblausäurebestimmung ergab nur: **0,2377**.

50.

Addition von Blausäure an Salicylaldehyd.

Salicylaldehyd . . . 2,4400 g
Blausäure . . . . . 0,5400 »
Weingeist . . . . . 125 ccm
$^n/_{10}$-Natronlauge . . 1 ccm
} $^n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_3
25	11,20	0,2016	0,3384	0,2074
35	11,10	0,1998	0,3402	0,1544
45	10,96	0,1974	0,3420	0,1234
55	10,90	0,1962	0,3438	0,1025
65	10,70	0,1926	0,3474	0,0905
300	9,10	0,1638	0,3762	—

Durch NaOH trat nach einigen Stunden eine gelbe Trübung ein, die die Gesamtblausäurebestimmung nach Denigès unmöglich machte.

51.

Addition von Blausäure an Salicylaldehyd.

Salicylaldehyd . . . 2,4400 g
Blausäure . . . . . 0,5400 »
Weingeist . . . . . 125 ccm
$^n/_{10}$-Salzsäure . . . 1 ccm
} $^n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
105	29,80	0,5364	0,0036	0,00012
270	28,80	0,5184	0,0216	0,00028
465	27,40	0,4932	0,0418	0,00037
645	26,00	0,4680	0,0720	0,00044
860	24,76	0,4457	0,0943	0,00049
1410	22,14	0,3985	0,1415	0,00046
1 Tg. 7 St.	22,00	0,3960	0,1440	—
4 Tg. 6 St. 30 M.	14,20	0,2556	0,2844	—
7 Tg. 6 St. 30 M.	12,94	0,2329	0,3071	—
10 Tg.	12,30	0,2214	0,3186	—
11 »	12,30	0,2214	0,3186	—

Ergebnis.

Bei der Addition von Blausäure an Salicylaldehyd wurde als Mittelwert: $K_2 = 0{,}000768$ gefunden.

Bei der Erreichung des Gleichgewichtes waren 61,66% HCN gebunden.

Die Versuche mit Emulsin gestatteten kein abschließendes Urteil — ich habe sie der Gleichmäßigkeit halber ausgerechnet —, da die Lösung sich gelb färbte und die Gesamtblausäure sich erheblich verringerte. Dasselbe gilt von den Versuchen mit NaOH. 1 ccm $^n/_{10}$-HCl verlangsamte die Geschwindigkeit der Normalreaktion.

p-Oxybenzaldehyd,

von der Firma Kahlbaum bezogen, lieferte nach der dritten, aus verdünntem Alkohol hergestellten Krystallisation ein Präparat vom konstanten Schmelzpunkt 116° C. Die beiden Vorversuche, die mit früheren Krystallisationen vorgenommen wurden, lieferten keine Konstante bei der Berechnung von K_2 und so konnte infolgedessen hier nur ein Versuch Platz finden.

52.

Addition von Blausäure an p-Oxybenzaldehyd.

p-Oxybenzaldehyd . 2,4408 g
Blausäure . . . . . 0,5400 » } $^n/_{25}$-Lösung.
Weingeist . . . . . 100 ccm

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
30	29,80	0,5364	0,0036	0,00041
120	29,03	0,5225	0,0175	0,00051
240	27,96	0,5033	0,0367	0,00056
360	27,18	0,4892	0,0608	—
540	26,20	0,4716	0,0684	0,00049
720	24,88	0,4478	0,0922	0,00052
4 Tg.	17,40	0,3132	0,2268	—
11 »	16,80	0,3024	0,2376	—
16 »	16,80	0,3024	0,2376	—
			arithm. Mittel:	0,000498

Ergebnis.

Bei der Addition von Blausäure an p-Oxybenzaldehyd wurde als arithmetisches Mittel der Konstanten: $K_2 = 0{,}000498$ gefunden.

Anisaldehyd,

von der Firma Kahlbaum bezogen, mußte, da er sauer reagierte, durch Behandeln mit Natriumcarbonatlösung entsäuert werden. Die bei 245—246° C. übergehenden Anteile wurden gesondert aufgefangen und bildeten das Ausgangsmaterial für folgende Untersuchungen.

53.

Addition von Blausäure an Anisaldehyd.

Anisaldehyd . . . . 2,7210 g
Blausäure . . . . . 0,5400 » } $n/_{25}$-Lösung.
Weingeist . . . . . 100 ccm

t	verbrauchte ccm $n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
180	26,36	0,4745	0,0655	0,0014
360	23,90	0,4302	0,1098	0,0013
540	21,90	0,3942	0,1458	0,0012
735	21,20	0,3816	0,1584	0,0010
1260	18,00	0,3240	0,2160	—
1 Tg. 5 St.	16,60	0,2988	0,2412	—
1 Tg. 12 St. 15 M.	15,96	0,2873	0,2527	—
2 Tg. 4 St. 15 M.	15,20	0,2736	0,2664	—
4 Tg.	14,88	0,2678	0,2722	—
5 Tg. 21 St.	14,80	0,2664	0,2736	—
			arithm. Mittel:	0,00122

54.

Addition von Blausäure an Anisaldehyd.

Anisaldehyd . . . . 2,7210 g
Blausäure . . . . . 0,5400 » } $n/_{25}$-Lösung.
Weingeist . . . . . 100 ccm

t	verbrauchte ccm $n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
180	26,30	0,4724	0,0676	0,0014
360	23,90	0,4302	0,1098	0,0013
540	22,00	0,3960	0,1440	0,0012
720	20,50	0,3690	0,1710	0,0012
1260	18,00	0,3240	0,2160	0,0010
1 Tg. 4 St. 15 M.	16,70	0,3006	0,2394	—
1 Tg. 11 St.	16,00	0,2880	0,2520	—
1 » 21 »	15,40	0,2772	0,2628	—
3 » 23 »	15,04	0,2707	0,2693	—
5 » 3½ »	14,80	0,2664	0,2736	—
			arithm. Mittel:	0,00122

Mittelwert: **0,00122**.

55.

Addition von Blausäure an Anisaldehyd.

Anisaldehyd . . . . 6,8030 g
Blausäure . . . . . 1,3510 »
Weingeist . . . . . 175 ccm
} $^n/_{10}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
120	25,70	1,1154	0,2356	0,00130
240	21,60	0,9375	0,4135	0,00135
360	19,00	0,8251	0,5264	0,00131
480	16,96	0,7361	0,6149	0,00129
600	15,60	0,6770	0,6740	0,00124
720	14,50	0,6293	0,7217	—
25 St.	9,50	0,4904	0,8606	—
			arithm. Mittel:	0,00129

56.

Addition von Blausäure an Anisaldehyd.

Anisaldehyd . . . . 1,3606 g
Blausäure . . . . . 0,2701 »
Weingeist . . . . . 50 ccm
} $^n/_{50}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $^n/_{100}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
60	29,00	0,2638	0,0063	0,0014
210	26,40	0,2447	0,0254	0,0018
390	25,10	0,2283	0,0418	0,0017
600	24,25	0,2206	0,0495	0,0011
1480	20,40	0,1856	0,0845	0,0011
2060	19,80	0,1801	0,0900	—
2 Tg.	19,00	0,1728	0,0973	—
4 Tg. 1 St. 15 M.	18,30	0,1665	0,1036	—
5 Tg. 4 St. 15 M.	18,00	0,1637	0,1064	—
6 Tg. 1 St. 30 M.	18,00	0,1637	0,1064	—
7 Tg. 3 St. 30 M.	18,00	—	—	—
8 Tg. 2 St.	18,00	—	—	—
			arithm. Mittel:	0,00142

57.

Addition von Blausäure an Anisaldehyd.

Anisaldehyd . . . . 0,6803 g
Blausäure . . . . . 0,1350 »
Weingeist . . . . . 25 ccm
} $^n/_{100}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $^n/_{100}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
22 St. 30 M.	20,40	0,0928	0,0422	0,0024
46 St.	18,00	0,0819	0,0530	0,0017
56 St. 30 M.	17,20	0,0782	0,0567	0,0015
69 » 30 »	16,60	0,0755	0,0595	0,0014
3 Tg. 6 St.	16,60	0,0755	0,0595	—
			arithm. Mittel:	0,00175

58.

Addition von Blausäure an Anisaldehyd.

Anisaldehyd . . . . 2,7210 g
Blausäure . . . . . 0,5400 »
Weingeist . . . . . 100 ccm
Emulsin . . . . . 0,1 g
} $^n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
30	24,94	0,4489	0,0911	0,0125
60	20,96	0,3773	0,1627	0,0133
90	18,78	0,3380	0,2020	0,0123
120	18,18	0,3272	0,2128	0,0100
270	16,06	0,2891	0,2509	0,0059
420	15,80	0,2844	0,2556	0,0039
2 Tg. 8 St. 30 M.	15,60	0,2811	0,2589	—
4 Tg. 7 St.	15,62	0,2811	0,2589	—

59.

Addition von Blausäure an Anisaldehyd.

Anisaldehyd . . . . 2,7210 g
Blausäure . . . . . 0,5400 »
Weingeist . . . . . 100 ccm
$^n/_{10}$-Natronlauge . . 1 ccm
} $^n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_3
5	21,80	0,3924	0,1476	0,1532
15	15,70	0,2826	0,2574	0,1520
25	15,64	0,2815	0,2585	—
35	15,68	0,2817	0,2583	—
			arithm. Mittel:	0,1526

60.

Addition von Blausäure an Anisaldehyd.

Anisaldehyd . . . . 2,7210 g
Blausäure . . . . . 0,5400 »
Weingeist . . . . . 100 ccm
$^n/_{10}$-Salzsäure . . . 1 ccm
} $^n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
155	29,70	0,5346	0,0054	0,00012
245	29,56	0,5320	0,0080	0,00011
375	29,24	0,5263	0,0137	0,00012
540	28,60	0,5148	0,0252	0,00016
1440	27,04	0,4867	0,0533	0,00014
2 Tg. 15 M.	24,00	0,4320	0,1080	0,00016
4 Tg. 23 St. 15 M.	19,68	0,3542	0,1858	—
7 Tg. 23 St. 15 M.	17,60	0,3168	0,2232	—
17 Tg. 21 St. 15 M.	16,00	0,2880	0,2520	—
20 Tg. 21 St. 15 M.	15,70	0,2826	0,2574	—

Ergebnis.

Bei der Addition von Blausäure an Anisaldehyd in alkoholischer Lösung wurde als Mittelwert: $K_2 = 0{,}00122$ gefunden.

Bei Erreichung des Gleichgewichtes waren 50,66% HCN gebunden:

bei $^n/_{10}$-Mol.-Konzentration: $K_2 = 0{,}00129$,
bei $^n/_{50}$-Mol.-Konzentration: $K_2 = 0{,}00142$,
bei $^n/_{100}$-Mol.-Konzentration: $K_2 = 0{,}00175$.

Durch 0,1 g Emulsin trat eine wesentliche Beschleunigung ein, jedoch nur eine geringe Verschiebung des Gleichgewichtes nach der Nitrilseite. Bei weitem bedeutender war die Beschleunigung durch 1 ccm $^n/_{10}$-NaOH. Die Reaktion ist jetzt trimolekular, im Mittel: $K_3 = 0{,}1526$.

Durch 1 ccm $^n/_{10}$-HCl verlangsamte sich die Geschwindigkeit der Reaktion.

o-Nitrobenzaldehyd,

von der Firma Kahlbaum bezogen und des öfteren aus heißem verdünnten Alkohol umkrystallisiert, lieferte ein schwach gelblich gefärbtes krystallinisches Pulver, das einen konstanten Schmelzpunkt von 46° C. zeigte.

61.

Addition von Blausäure an o-Nitrobenzaldehyd.

o-Nitrobenzaldehyd . 3,0200 g
Blausäure . . . . . 0,5400 »
Weingeist . . . . . 250 ccm
} $n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
15	23,64	0,4234	0,1166	0,0339
45	17,56	0,3124	0,2276	0,0300
70	13,30	0,2382	0,3118	0,0346
95	10,70	0,1916	0,3484	0,0354
120	9,00	0,1612	0,3788	0,0363
150	7,80	0,1397	0,4003	0,0353
			arithm. Mittel:	0,0342

62.

Addition von Blausäure an o-Nitrobenzaldehyd.

o-Nitrobenzaldehyd . 3,0200 g
Blausäure . . . . . 0,5400 g
Weingeist . . . . . 250 ccm
} $n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
15	23,80	0,4263	0,1137	0,0329
30	19,52	0,3496	0,1904	0,0336
60	13,78	0,2468	0,2932	0,0367
140	7,74	0,1586	0,4014	0,0357
230	6,46	0,1157	0,4243	0,0300
320	4,58	0,0820	0,4580	0,0323
48 St. 20 M.	3,08	0,0552	0,4848	—
3 Tg.	2,90	0,0519	0,4881	—
9 »	2,90	0,0519	0,4881	—
			arithm. Mittel:	0,0335

Mittelwert: **0,0338**.

63.

Addition von Blausäure an o-Nitrobenzaldehyd.

o-Nitrobenzaldehyd . 3,0200 g
Blausäure . . . . . 0,5400 » } $^n/_{25}$-Lösung.
Weingeist . . . . . 480 ccm

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
45	28,80	0,5132	0,0268	0,00226
125	25,84	0,4604	0,0796	0,00256
185	23,90	0,4259	0,1141	0,00268
245	21,80	0,3884	0,1616	0,00310
365	20,60	0,3671	0,1729	0,00239
485	18,20	0,3243	0,2157	—
			arithm. Mittel:	0,00259

64.

Addition von Blausäure an o-Nitrobenzaldehyd.

o-Nitrobenzaldehyd . 3,0200 g
Blausäure . . . . . 0,5400 » } $^n/_{25}$-Lösung.
Weingeist . . . . . 480 ccm

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
30	29,20	0,5203	0,0197	0,00233
120	25,90	0,4615	0,0785	0,00262
240	21,90	0,3902	0,1498	0,00296
330	19,80	0,3528	0,1872	0,00296
420	19,04	0,3395	0,2005	0,00260
510	19,02	—	—	—
			arithm. Mittel:	0,00269

Mittelwert: **0,00264**.

65.

Addition von Blausäure an o-Nitrobenzaldehyd.

o-Nitrobenzaldehyd . 3,0200 g
Blausäure . . . . . 0,5400 »
Weingeist . . . . . 250 ccm
$^n/_{10}$-Natronlauge . . 0,5 » } $^n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_3
5	29,52	0,5288	0,0112	—
10	28,10	0,5034	0,0366	0,0129
15	26,90	0,4819	0,0581	0,0146
20	25,70	0,4604	0,0796	0,0162
25	24,36	0,4364	0,1036	0,0182
30	23,34	0,4181	0,1219	0,0171
12 St.	4,70	0,0842	0,4558	—

66.

Addition von Blausäure an o-Nitrobenzaldehyd.

o-Nitrobenzaldehyd . 3,0200 g
Blausäure . . . . . 0,5400 »
Weingeist . . . . . 250 ccm
$^n/_{10}$-Natronlauge . . 1 ccm } $^n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_3
5	11,02	0,1974	0,3426	—
7	7,66	0,1372	0,4028	1,7
9	6,04	0,1082	0,4318	2,2
11	5,20	0,0931	0,4469	2,5
14	4,80	0,0860	0,4540	2,3
17	4,80	0,0860	0,4540	—
			arithm. Mittel:	2,17

Ergebnis.

Bei der Addition von Blausäure an o-Nitrobenzaldehyd wurde als Mittelwert bei einem Alkoholgehalt von 50%: $K_2 = 0{,}0338$, bei einem Alkoholgehalt von 96%: $K_2 = 0{,}00264$ gefunden.

Durch 1 ccm $^n/_{10}$-NaOH trat eine sehr starke Beschleunigung ein, nach der Formel für die trimolekulare Reaktion berechnet: $K_3 = 2{,}17$.

Bei Erreichung des Gleichgewichtes waren 90,38% HCN gebunden.

m-Nitrobenzaldehyd,

von der Firma Kahlbaum bezogen und des öfteren aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, lieferte ein fast weißes krystallinisches Pulver, das einen konstanten Schmelzpunkt von 58° C. zeigte.

67.

Addition von Blausäure an m-Nitrobenzaldehyd.

m-Nitrobenzaldehyd 3,0200 g
Blausäure . . . . . 0,5400 » } $^n/_{25}$-Lösung.
Weingeist . . . . . 480 ccm

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
18	27,54	0,4907	0,0493	—
46	22,20	0,3956	0,1444	0,0147
105	15,84	0,2822	0,2578	0,0160
150	13,20	0,2352	0,3048	0,0160
240	10,20	0,1817	0,3583	0,0152
			arithm. Mittel:	0,0155

68.

Addition von Blausäure an m-Nitrobenzaldehyd.

m-Nitrobenzaldehyd 3,0200 g
Blausäure . . . . . 0,5400 » } $^n/_{25}$-Lösung.
Weingeist . . . . . 480 ccm

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
70	19,30	0,2732	0,2668	0,0258
200	11,50	0,2049	0,3351	0,0151
325	9,50	0,1693	0,3707	0,0125
455	8,00	0,1425	0,3975	0,0113
			arithm. Mittel:	0,0161

Mittelwert: **0,0158**.

Ergebnis.

Bei der Addition von Blausäure an m-Nitrobenzaldehyd wurde als Mittelwert $K_2 = 0{,}0158$ gefunden.

p-Nitrobenzaldehyd,

von der Firma Kahlbaum bezogen und des öfteren aus verdünntem heißen Alkohol umkrystallisiert, lieferte ein sehr schwach gelblich gefärbtes krystallinisches Pulver, das den konstanten Schmelzpunkt von 107° C. zeigte.

69.

Addition von Blausäure an p-Nitrobenzaldehyd.

p-Nitrobenzaldehyd . 3,0200 g
Blausäure . . . . . 0,5400 »
Weingeist . . . . . 480 ccm
} $^n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
15	23,54	0,4195	0,1205	0,0354
30	20,32	0,3605	0,1795	0,0307
45	16,28	0,2901	0,2499	0,0354
75	12,76	0,2273	0,3127	0,0339
105	10,20	0,1817	0,3583	0,0347
179	7,14	0,1272	0,4128	0,0335
			arithm. Mittel:	0,0340

70.

Addition von Blausäure an p-Nitrobenzaldehyd.

p-Nitrobenzaldehyd . 3,0200 g
Blausäure . . . . . 0,5400 »
Weingeist . . . . . 480 ccm
} $^n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
15	23,22	0,4138	0,1262	0,0376
30	19,74	0,3517	0,1883	0,0330
45	16,36	0,2915	0,2485	0,0350
60	13,80	0,2459	0,2941	0,0369
90	11,10	0,1978	0,3422	0,0356
120	8,60	0,1532	0,3868	—
8 Tg.	6,60	0,1176	0,4224	—
10 »	6,60	0,1176	0,4224	—
			arithm. Mittel:	0,0356

Mittelwert: **0,0348**.

Ergebnis.

Bei der Addition von Blausäure an p-Nitrobenzaldehyd wurde als Mittelwert: $K_2 = 0{,}0348$ gefunden.

Bei Erreichung des Gleichgewichtes waren 78,20% HCN gebunden.

Vanillin,

von der Firma Kahlbaum bezogen und mehrmals aus Benzol umkrystallisiert, hatte nach dem Trocknen über festem Paraffin im Exsikkator einen konstanten Schmelzpunkt von 83° C.

71.

Addition von Blausäure an Vanillin.

Vanillin . . . . . 3,0412 g
Blausäure . . . . . 0,5400 » } $^n/_{25}$-Lösung.
Weingeist . . . . . 350 ccm

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
30	30,80	0,5365	0,0035	—
125	30,55	0,5321	0,0079	0,000219
245	30,35	0,5286	0,0114	0,000163
365	30,12	0,5446	0,0154	0,000144
845	29,00	0,5051	0,0349	0,000151
1385	28,44	0,4954	0,0446	0,000120
			arithm. Mittel:	0,000159

72.

Addition von Blausäure an Vanillin.

Vanillin . . . . . 3,0412 g
Blausäure . . . . . 0,5400 » } $^n/_{25}$-Lösung.
Weingeist . . . . . 350 ccm

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
60	30,60	0,5330	0,0070	—
290	30,42	0,5299	0,0101	0,000126
410	30,04	0,5232	0,0168	0,000145
530	29,80	0,5191	0,0209	0,000141
710	29,64	0,5163	0,0237	0,000130
890	29,26	0,5097	0,0303	0,000124
1430	28,70	0,4999	0,0401	0,000104
			arithm. Mittel:	0,000133

Mittelwert: **0,000146**.

Ergebnis.

Bei der Addition von Blausäure an Vanillin wurde als Mittelwert: $K_2 = 0{,}000146$ gefunden.

Benzoyl-Vanillin.

Diese Verbindung wurde erhalten nach dem Verfahren von Schotten-Baumann, welches auf alle Phenole anwendbar ist: 50,0 g Vanillin wurden in 15,0 g Kaliumhydroxyd und 150 ccm Wasser gelöst. Zu dieser Lösung fügte ich 70,0 g Benzoylchlorid, indem ich kräftig schüttelte und die Reaktion auf dem Wasserbade beendete. Der Überschuß an Benzoylchlorid wurde mittels verdünntem Alkali zerstört und das Benzoat des Vanillins trennte sich in Form eines farblosen Öles, das nach einiger Zeit gerann. Ich krystallisierte mehrmals aus verdünntem Alkohol um und erhielt als konstanten Schmelzpunkt 74,5° C.

73.

Addition von Blausäure an Benzoyl-Vanillin.

Benzoyl-Vanillin . . 5,1216 g
Blausäure . . . . . 0,5400 g } $^n/_{25}$-Lösung.
Weingeist . . . . . 350 ccm

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
30	29,00	0,5168	0,0232	0,00277
150	27,82	0,4957	0,0443	0,00110
270	26,86	0,4786	0,0614	0,00088
390	25,68	0,4576	0,0824	0,00085
510	25,00	0,4455	0,0945	0,00077
630	24,40	0,4348	0,1052	0,00075
			arithm. Mittel:	0,00114

74.

Addition von Blausäure an Benzoyl-Vanillin.

Benzoyl-Vanillin . . 5,1216 g
Blausäure . . . . . 0,5400 » } $^n/_{25}$-Lösung.
Weingeist . . . . . 350 ccm

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
15	29,86	0,5310	0,0090	—
45	29,51	0,5258	0,0142	0,00111
115	28,34	0,5050	0,0350	0,00111
230	26,82	0,4779	0,0621	0,00104
350	25,14	0,4480	0,0920	0,00108
470	25,10	0,4472	0,0928	—
1430	18,02	0,3212	0,2188	0,00111
7 Tg.	14,69	0,2631	0,2769	—
10 »	9,05	0,1621	0,3779	—
12 »	9,00	0,1612	0,3788	—
			arithm. Mittel:	0,00109

Mittelwert: **0,00111.**

Ergebnis.

Bei der Addition von Blausäure an benzoyliertes Vanillin wurde als Mittelwert $K_2 = 0{,}00111$ gefunden. Bei der Erreichung des Gleichgewichtes waren 70,14% HCN gebunden.

Piperonal,

als chemisch reinstes Produkt von der Firma Kahlbaum bezogen, besaß einen Schmelzpunkt von 37,5° C. und konnte ohne weitere Reinigung zur Verwendung gelangen. Bei der durch meine Einberufung zum Heeresdienst verhinderten Wiederaufnahme der Arbeit würde es aber notwendig sein, mit frisch umkrystallisiertem Piperonal noch einen Kontrollversuch anzuschließen.

75.

Addition von Blausäure an Piperonal.

Piperonal . . . . . 3,0008 g
Blausäure . . . . . 0,5400 g } n/25-Lösung.
Weingeist . . . . . 100 ccm

t	verbrauchte ccm n/25-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
15	29,00	0,5220	0,0180	—
45	28,30	0,5049	0,0306	0,00247
75	27,30	0,4914	0,0486	0,00244
135	26,02	0,4683	0,0717	0,00210
195	24,60	0,4428	0,0972	0,00209
295	23,50	0,4230	0,1170	0,00173
1035	21,44	0,3859	0,1541	—
			arithm. Mittel:	0,00216

76.

Addition von Blausäure an Piperonal.

Piperonal . . . . . 3,0008 g
Blausäure . . . . . 0,5400 g } $^n/_{25}$-Lösung.
Weingeist . . . . . 100 ccm

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
30	29,20	0,5256	0,0144	—
65	28,14	0,5065	0,0335	0,00188
90	27,08	0,4874	0,0526	0,00222
120	26,22	0,4719	0,0681	0,00222
150	25,62	0,4611	0,0789	0,00212
220	24,18	0,4352	0,1048	0,00203
1080	17,22	0,3099	0,2301	—
			arithm. Mittel:	0,00209

Mittelwert: **0,00212.**

Ergebnis.

Bei der Addition von Blausäure an Piperonal wurde als Mittelwert $K_2 = 0{,}00212$ gefunden.

Aceton,

Präparat über Bisulfit gereinigt, von der Firma Kahlbaum bezogen, wurde ebenfalls wie Acetaldehyd in kleinen Portionen à 50,0 g der fraktionierten Destillation unterworfen. Aus 500,0 g käuflichem Aceton resultierte eine Ausbeute von ca. 80,0 g bei 56,5° C. siedendem Aceton. Dieses konnte, zum zweiten Male der Destillation unterworfen, in Anwendung kommen.

77.

Addition von Blausäure an Aceton.

Aceton . . . . . 1,1600 g
Blausäure . . . . . 0,5400 » } $^n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
120	23,20	0,4301	0,1099	0,0039
180	22,00	0,4079	0,1321	0,0033
240	21,40	0,3966	0,1434	0,0027
360	21,10	0,3912	0,1488	—
540	21,10	0,3912	0,1488	—
			arithm. Mittel:	0,00330

78.

Addition von Blausäure an Aceton.

Aceton . . . . . 1,1600 g
Blausäure . . . . . 0,5400 » } $^n/_{25}$-Lösung.

t	verbrauchte ccm $^n/_{25}$-$AgNO_3$	noch vorhandene freie HCN	x	K_2
30	27,56	0,5109	0,0291	0,0035
60	25,60	0,4746	0,0654	0,0042
120	23,30	0,4320	0,1080	0,0038
180	22,36	0,4145	0,1255	0,0031
360	21,30	0,3949	0,1451	—
540	20,90	0,3875	0,1525	—
			arithm. Mittel:	0,00365

Mittelwert: **0,00347.**

Ergebnis.

Bei der Addition von Blausäure an Aceton wurde als Mittelwert: $K_2 = 0{,}00347$ gefunden.

Ergebnisse.

Die bei jedem neuen Aldehyd aufgefundenen und an dieser Stelle mit «Ergebnis» bezeichneten Resultate habe ich versucht, in 5 Tabellen übersichtlich einzuordnen, indem ich zuerst in Tabelle A die Geschwindigkeiten der einzelnen Reaktionen aufführte und da, wo sie bis zum Gleichgewicht einwandfrei durchgeführt werden konnten, die gebundene Blausäure 1. absolut aufschrieb, 2. in Prozente umrechnete.

Tabelle B gibt die Beeinflussung durch Emulsin wieder und zeigt durch die Umrechnung der gebundenen Blausäure in Prozente die verschiedentlich eingetretene Verschiebung des Gleichgewichtes nach der Nitrilseite hin.

Die drei folgenden Tabellen C, D, E geben die ermittelten Werte bei der Beeinflussung durch Alkohol, Natronlauge und Salzsäure wieder.

A.

Aldehyde	Mittelwert der Reaktion-geschwindig-keiten	HCN ursprüng-lich frei	HCN im Gleichgewicht gebunden	
			absolut	%
Acetaldehyd	0,00970	0,5400	0,5047	93,49
Iso-butylaldehyd	0,0222	0,5400	0,4626	85,66
Iso-valeraldehyd	0,00313	0,5400	0,4533	83,94
Heptylaldehyd	0,00382	0,5400	0,4395	81,38
Acroleïn	0,00365	0,5400	0,4275	79,16
Citral	0,00066	0,5400	0,2677	49,57
Furfurol	0,00111	—	—	—
Benzaldehyd	0,00272	0,5400	0,4047	74,94
»	0,00237	1,3510	1,1619	86,00
»	0,00338	0,1351	0,1119	82,82
Salicylaldehyd	0,000768	0,5400	0,3330	61,66
p-Oxybenzaldehyd	0,000498	—	—	—
Anisaldehyd	0,00122	0,5400	0,2736	50,66
»	0,00129	1,3510	—	—
»	0,00142	0,2701	0,1064	39,40
»	0,00175	0,1351	0,0595	44,07
o-Nitrobenzaldehyd . . .	0,0338	0,5400	0,4881	90,38
m-Nitrobenzaldehyd . . .	0,0158	—	—	—
p-nitrobenzaldehyd . . .	0,0348	0,5400	0,4224	78,20
Vanillin	0,000146	—	—	—
Benzoyl-Vanillin	0,00111	0,5400	0,3788	70,14
Piperonal	0,00212	—	—	—
Aceton	0,00347	—	—	—

B.

Aldehyde	Emulsin g	HCN im Gleichgewicht gebunden absolut	%
Acetaldehyd	0,1	0,5152	95,40
Iso-butylaldehyd	0,5	0,4820	89,26
Benzaldehyd	0,1	0,3528	65,33
»	0,2	0,3722	68,92
»	0,5	0,3889	72,02
»	1,0	0,3641	67,42
»	0,1 vgl. Tab.	0,3626	67,14
»	0,2 » »	0,3780	70,00
»	0,5 » »	0,4204	77,85
»	frisches E. 0,1	0,4000	74,07
»	0,2	0,4076	75,48
»	0,5	0,4191	77,61
»	0,5 vgl. Tab.	0,4335	80,27
Anisaldehyd	0,1	0,2589	47,94

C.

Beeinflussung durch Alkohol.

Aldehyde	Alkohol %	Geschwindigkeit K_2
Benzaldehyd	20	0,00272
»	35	0,00350
»	96	0,000374
o-Nitrobenzaldehyd	50	0,0338
»	96	0,00264
m-Nitrobenzaldehyd	96	0,0158
p-Nitrobenzaldehyd	96	0,0348

D.

Beeinflussung durch Natriumhydroxyd.

Aldehyde	n/10-NaOH	Geschwindigkeit K_3
Acetaldehyd	1 ccm	0,0987
Iso-butylaldehyd	1 »	0,226
Benzaldehyd	0,5 »	K_2: 0,0039 — 0,0028
»	1 »	0,2483 — 0,1046
Salicylaldehyd	1 »	0,2074 — 0,0905
Anisaldehyd	1 »	0,1526
o-Nitrobenzaldehyd . . .	0,5 »	0,0129 — 0,0171
» . . .	1 »	2,17

E.

Beeinflussung durch Salzsäure.

Aldehyde	n/10-HCl	Geschwindigkeit K_2
Acetaldehyd	1 ccm	0,00110 — 0,00166
Iso-butylaldehyd	1 »	0,00723 — 0,00690
Benzaldehyd	0,5 »	0,00080 — 0,00089
»	1 »	0,00063 — 0,00069
Salicylaldehyd	1 »	0,00012 — 0,00046
Anisaldehyd	1 »	0,00012 — 0,00016

Lebenslauf.

Ich, Eugen Heinrich Albert Fischer, wurde am 8. 4. 1884 als Sohn des verstorbenen Apothekenbesitzers W. Fischer in Derenburg a. Harz geboren. Ich besuchte die Gymnasien zu Gr. Lichterfelde und Magdeburg und trat mit dem einj. freiw. Zeugnis in die Apothekerlehre bei Herrn Dr. Scheitz-Meerane. Nach bestandenem Vorexamen studierte ich in Berlin 1904—1906 und nach vollendeter Staatsprüfung und absolvierter Dienstleistung mit der Waffe und im Lazarett von 1909—1911 Nahrungsmittelchemie an der Techn. Hochschule zu Dresden. September 1913 erwarb ich das Zeugnis der Reife am kgl. Realgymnasium zu Nordhausen und promovierte am 10. 3. 1915 in der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Straßburg i. E. Seit 1. 4. 1913 bin ich im Laboratorium des pharmazeutischen Instituts als Assistent tätig.